

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE

MATERIAIS

SINTERIZAÇÃO POR PLASMA AR-H₂ DO AÇO INOXIDÁVEL

AISI 316L OBTIDO EM MOLDAGEM POR INJEÇÃO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA

CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E

ENGENHARIA DE MATERIAIS

MÁRCIO MAFRA

FLORIANÓPOLIS, NOVEMBRO DE 1999

SINTERIZAÇÃO POR PLASMA AR-H₂ DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L OBTIDO EM MOLDAGEM POR INJEÇÃO

MÁRCIO MAFRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA

EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM

CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

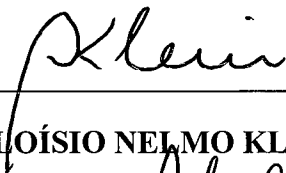


Prof. Joel Louis Rene Muzart, Dr. – Orientador

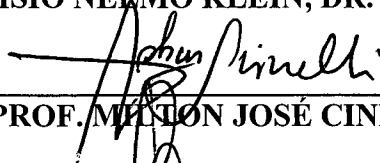


Prof. Carlos V. Speller, Dr.
Coordenador do Curso – CPCEM/UFSC

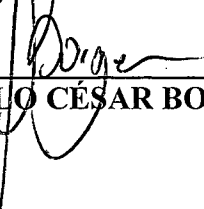
BANCA EXAMINADORA



PROF. ALOÍSIO NELMO KLEIN, DR. ING. – PRESIDENTE



PROF. MILTON JOSÉ CINELLI, DR.



PROF. PAULO CÉSAR BORGES, DR. ENG.

Agradecimentos

A Deus o Doador da Vida, autor da minha Salvação;

A Minha Amada Esposa Cristina, que não apenas teve paciência e compreensão durante a realização deste trabalho, mas foi sem dúvida a minha fonte de inspiração;

Aos Meus Pais, que não obstante a sua humildade, jamais mediram esforços para deixarem seu legado representado não somente por uma formação acadêmica, mas ensinando os verdadeiros princípios de uma vida feliz;

A Minhas Irmãs Sandra, Ezir, Gabi e Beta que com carinho e compreensão sempre estiveram ao meu lado;

Aos Amigos André e Valeska, Saulo e Lúcia, Wallace e Beth, que dia a dia tem me mostrado uma verdadeira vida em família;

A Minha Família em Curitiba, Sidney e Mirian, Fernando e Ziza, Claudimir e Karin, Wilian e Dora pelo apoio e compreensão;

A Prof^a Mirian Fonseca Maggioni, pela correção Ortográfica deste trabalho;

Aos colegas Milton, Vilson, Júlio, Sandro, Queiroz, Luciano e Pablo pelo apoio e consideração demonstrado a cada conversa, a cada dificuldade e a cada vitória no dia a dia de nossa convivência;

Aos Professores do grupo de materiais do CEFET-PR pela compreensão e apoio;

A Empresa Lupatech S. A. Caxias – RS pelas amostras utilizadas neste trabalho;

A Empresa Engisa S.A. Curitiba - PR pelas análises de composição química;

Ao Professor Joel L. R. Muzart pelo trabalho e dedicação na orientação desta dissertação;

A CAPES pela bolsa de estudos cedida.

Sumário

RESUMO

CAPÍTULO 1

1.1 – Introdução	1
1.2 – Objetivos	3

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metalurgia do Pó	5
2.1.1. Obtenção dos pós	8
2.1.2. Mistura dos Componentes	8
2.1.3. Conformação	9
2.1.4. Sinterização	11
2.2 – Fundamentos de Descargas Elétricas	13
2.2.1 – Descarga Luminescente Anormal	14
2.2.2 – Plasmas pouco ionizados	16
2.2.3 – Principais fenômenos em um plasma pouco ionizado	16
2.2.3.1 – Ionização	17
2.2.3.2 – Dissociação	18
2.2.3.3 – Excitação	18
2.2.3.4 – Relaxação	19
2.2.3.5 – Recombinação.	20
2.2.4 – A Região Catódica	21
2.2.4.1 – Colisões na Bainha Catódica	21
2.2.4.2 – Interações Plasma – Superfície	22
2.2.4.3 – Manutenção da Descarga	23

CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1 – Introdução	24
3.2 – Caracterização do Material Processado.	25
3.3 – O Reator de Sinterização por Plasma	29
3.4 – Espectroscopia Óptica de Emissão	32
3.5 – Padrão de Aquecimento	33
3.6 – Ciclos de Redução	34
3.7 – Variação do Ciclo Térmico de redução e sinterização	35
3.7.1 - Variação da Temperatura de Redução de Óxidos em um Ciclo de Sinterização	36
3.7.2 – Variação do tempo de Redução de Óxidos em um Ciclo de Sinterização	36
3.7.3 – Variação da Temperatura de Sinterização	37
3.7.4 – Variação do Tempo de Sinterização	38
3.8 – Preparação Metalográfica	38
3.8.1 – Escolha de uma região representativa da amostra	39
3.8.2 – Corte Metalográfico	41
3.8.3 – Embutimento Metalográfico	42
3.8.4 – Lixamento metalográfico	43
3.8.5 – Polimento metalográfico	43
3.8.6 – Ataque com reagente químico	44
3.9 – Avaliação da Densidade por Análise de Imagem	45

3.9.1 – Aquisição da Imagem	45
3.9.2 – Princípio da Análise	46
3.9.3 – Calibração do Sistema.	46
3.9.4 – Medidas realizadas por Análise de Imagem	47
3.10 – Medidas de Tamanho de Grão ASTM	49
3.11 – Verificação da Composição Química do material	49
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 – Introdução	51
4.2 – Caracterização da Descarga	52
4.3 – Espectroscopia Óptica de Emissão	53
4.4 - Ciclo de Redução	56
4.5 – Calibração do Sistema.	57
4.6 – Variação da temperatura de Redução dos Óxidos	58
4.7 – Variação do tempo de Redução dos Óxidos	60
4.8 – Variação da temperatura de Sinterização	62
4.9 – Variação do tempo de Sinterização	69
4.10 – Densificação Superficial.	72
4.11 – Análise da Composição Química	76
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	78
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

Índice de Figuras

FIGURA	DESCRIÇÃO
FIGURA 1	Diferentes formas de componentes mecânicos produzidos em aço inoxidável, a partir do pó.
FIGURA 2	Seqüência Conceitual das etapas envolvidas na Moldagem por Injeção de Pós
FIGURA 3	Custos de fabricação relativos à complexidade geométrica para componentes mecânicos obtidos por Usinagem, Fundição de precisão, Moldagem por injeção de pós metálicos e Metalurgia do pó tradicional.
FIGURA 4	Mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização
FIGURA 5	Curva característica tensão X corrente de uma descarga luminescente
FIGURA 6a	Montagem experimental típica para obtenção de uma descarga
FIGURA 6b	Distribuição de potencial em uma descarga de regime anormal
FIGURA 7	Modelo de Ionização por impacto eletrônico
FIGURA 8	Representação esquemática das interações plasma/superfície do cátodo
FIGURA 9	Amostra pré sinterizada. Dimensões aproximadas
FIGURA 10a	Morfologia dos pós de Aço Inoxidável AISI 316L Atomizado a água
FIGURA 10b	Morfologia dos pós de Aço Inoxidável AISI 316L Atomizado a gás
FIGURA 11a	Curvas de distribuição de tamanho de partícula do Pó atomizado a água
FIGURA 11b	Curvas de distribuição de tamanho de partícula do Pó atomizado a gás
FIGURA 12	Micrografia da amostra pré-sinterizada.
FIGURA 13	Vista em detalhe da câmara de sinterização por plasma
FIGURA 14	Montagem experimental de sinterização por plasma, monitorada por espectroscopia óptica de emissão
FIGURA 15	Ciclo térmico genérico com dois patamares isotérmicos

FIGURA 16	Regiões de análise na amostra sinterizada
FIGURA 17	Ilustração da disposição da amostra no embutimento metalográfico
FIGURA 18	Curva característica da descarga para variação do teor de H_2
FIGURA 19	Curva característica da descarga para variação de Pressão
FIGURA 20	Evolução da intensidade da linha H_α em função da proporção de hidrogênio na mistura gasosa $Ar+H_2$
FIGURA 21	Resultados da Análise do teor de Oxigênio por extração a quente nas amostras processadas por plasma.
FIGURA 22	Porosidade média das amostras versus Temperatura de patamar de redução de óxidos com duração de 30 minutos, em um ciclo padrão de sinterização a 1200 °C por 30 minutos – P=2000 Pa
FIGURA 23	Porosidade média das amostras versus Tempo de permanência no patamar isotérmico de redução de óxidos à temperatura de 900 °C, em um ciclo padrão de sinterização a 1200 °C por 30 minutos – P=2000 Pa
FIGURA 24	Frequência de ocorrência de valores de Fator de Forma dos poros versus tempo de permanência no patamar isotérmico de redução de óxidos de 900 °C, em amostras sinterizadas por plasma a 1200 °C por 30 minutos e 2000 Pa
FIGURA 25	Porosidade média das amostras versus Temperatura de Sinterização em um patamar isotérmico de 30 minutos. Ciclo padrão de sinterização com permanência em patamar isotérmico de redução de óxidos à temperatura de 900 °C, por 30 minutos – P=2000 Pa.
FIGURA 26	Frequência de ocorrência de valores de Fator de Forma dos poros versus Temperatura de sinterização em um patamar isotérmico de 30 minutos. Ciclo padrão de sinterização com permanência em patamar isotérmico de redução de óxidos de 900 °C por 30 minutos- 2000 Pa
FIGURA 27	Micrografia da amostra IA21, sinterizada por plasma à temperatura de 1100°C durante 30 minutos
FIGURA 28	Micrografia da amostra IA22, sinterizada por plasma à temperatura de 1150°C durante 30 minutos
FIGURA 29	Micrografia da amostra IA12, sinterizada por plasma à temperatura de 1200°C durante 30 minutos
FIGURA 30	Micrografia da amostra IA24, sinterizada por plasma à temperatura de 1250°C durante 30 minutos

- FIGURA 31** Micrografia da amostra IA25, sinterizada por plasma à temperatura de 1300°C durante 30 minutos
- FIGURA 32** Livre Caminho Médio das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas em um ciclo padrão de sinterização com permanência em patamar isotérmico de redução de óxidos de 900 °C por 30 minutos - 2000 Pa. O tempo de permanência no patamar isotérmico de sinterização foi de 30 minutos.
- FIGURA 33** Porosidade média das amostras versus Tempo de permanência em um patamar isotérmico de Sinterização a 1200°C. Ciclo padrão de sinterização com permanência em patamar isotérmico de redução de óxidos à temperatura de 900 °C, por 30 minutos – P=2000 Pa
- FIGURA 34** Frequência de ocorrência de valores de Fator de Forma dos poros versus Tempo de permanência em um patamar isotérmico de sinterização a 1200 °C. Ciclo padrão de sinterização com permanência em patamar isotérmico de redução de óxidos de 900 °C por 30 minutos- 2000 Pa.
- FIGURA 35** Comparação do tamanho de grão obtido no ciclo proposto de sinterização por plasma (a) e no ciclo usado em forno de sinterização a vácuo (b)
- FIGURA 36** Ilustração da hipótese de densificação superficial por arrancamento de átomos do reticulado cristalino através de bombardeio de íons e átomos rápidos, seguido de retro-deposição
- FIGURA 37** Perfil de porosidade junto à superfície exposta a descarga durante a sinterização por plasma. Material: Aço inoxidável AISI 316L

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição química do pó de aço inoxidável AISI 316L

Tabela 2 – Componentes da montagem experimental utilizada

Tabela 3 – Medidas das amostras sinterizadas convencionalmente.

Tabela 4 – Composição química da amostra sinterizada em forno a vácuo.

Tabela 5 – Composição química da amostra sinterizada por plasma

Tabela 6 – Composição química para o aço 316L, conforme SAE J405d¹.

¹ Normas correlatas ABNT NBR 5601 (antiga PB-354), ASTM A276

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma metodologia para a sinterização em plasma Ar-H₂ de amostras de aço inoxidável AISI316L, obtidos em moldagem por injeção. As partículas do pó de aço inoxidável são recobertas por uma fina película de óxidos bastante aderente, contínua e passivadora. Por sua natureza, os óxidos dificultam a difusão dos átomos e consequentemente, a sinterização. Desta forma utilizou-se o ambiente de plasma, conhecido por sua capacidade em criar espécies quimicamente ativas, para através da oferta de hidrogênio atômico promover a redução dos óxidos antes de atingir-se a temperatura de sinterização. A atmosfera de sinterizações é avaliada por espectroscopia de emissão óptica *in situ*, e as amostras processadas por plasma tem sua porosidade quantificada através de análise de imagem em computador. Utiliza-se espectroscopia de emissão óptica para análise da composição química das amostras sinterizadas. Os resultados mostram que a sinterização por plasma do aço inoxidável AISI 316L não só é possível, mas também vantajosa por formar uma camada superficial com elevado nível de densificação.

Abstract

This work presents the development of a methodology for plasma (Ar-H₂) sintering of samples of AISI 316L stainless steel, manufactured by powder injection molding. The powder particles are recovered by a thin oxide layer. This oxide layer impairs atomic diffusion, and consequently, the sintering. Plasma was used because its capability to create chemically active species. The process provides atomic hydrogen that reduces the oxides. Sintering atmosphere is evaluated by optical emission spectroscopy *in situ*. The samples are evaluated by the porosity level and characteristics by computer image. The optical spectroscopy by electric arc are employed to analysis the chemical composition of the samples. The results show that the plasma sintering of AISI 316L stainless steel is not only possible but also superior to traditional sintering, because creates a low porosity layer in the surfaces exposed to electric discharge.

Capítulo 1

1.1 Introdução

A indústria de componentes de aço inoxidável processado via metalurgia do pó representa um importante e crescente segmento do mercado. Em 1996 foram produzidos nos Estados Unidos 4.889 toneladas destes componentes, um ano depois este número foi para 5.246 toneladas, segundo a Metal Powder Industries Federation, MPIF. Assim, peças de aço inoxidável antes só concebidas por usinagem e conformação vem sendo produzidas a partir do pó, como apresentado na figura 1.

O processamento do aço inoxidável via metalurgia do pó, no entanto, apresenta algumas diferenças em relação ao ferro sinterizado, principalmente na etapa de sinterização. Os óxidos formados sobre cada partícula do pó de aço inoxidável são bastante estáveis exigindo elevadas temperaturas de sinterização e atmosferas rigorosamente controladas para promover a sua redução. Este fato faz com que os custos de fabricação deste material, se comparado ao ferro e ao aço sinterizado, sejam bastante elevados, justificando seu emprego apenas na fabricação de componentes com alto valor agregado, que devam atender a exigências e solicitações

diferenciadas como resistência à oxidação, resistência à corrosão e boa aparência. ([1] Stevenson, 1984)



FIGURA 1 – Diferentes formas de componentes mecânicos produzidos em aço inoxidável, a partir do pó.

Assim, as propriedades específicas exigidas em cada componente a ser fabricado devem ser identificadas, de maneira que se utilize condições de processamento que permitam atendê-las. Em componentes sujeitos à corrosão, caso comum da aplicação de aços inoxidáveis, a porosidade aberta (comunicante com a superfície) constitui-se em um problema, uma vez que permite o acesso do meio corrosivo ao interior do material, ou seja, promove uma maior área de contato gerando uma maior corrosão. Torna-se interessante, então, um valor de porosidade baixo ou superfície fechada, não comunicante, para que o componente processado a partir do pó tenha resistência à corrosão tão boa quanto aqueles produzidos por outras técnicas.

Disto decorre que o conhecimento da influência de cada parâmetro da sinterização constitui um dado importante ao processamento do aço inoxidável a partir do pó. Além dos

parâmetros tempo e temperatura de sinterização é necessário um rígido controle da atmosfera, que contribui para uma melhor sinterização e também tem influência sobre as propriedades do componente assim produzido.

O trabalho foi dividido em cinco capítulos principais. Na primeira parte apresenta-se a metalurgia do pó e os fundamentos de descargas elétricas, em particular, o regime luminescente anormal de maneira bastante sucinta. Na segunda parte são apresentados os procedimentos experimentais, as técnicas empregadas durante a realização do trabalho. Os resultados são apresentados e discutidos no terceiro capítulo. No quarto capítulo apresenta-se as conclusões e por fim são dadas as referências bibliográficas no quinto e último capítulo.

1.2 Objetivos

Um estudo desenvolvido no LabMat/Plasma - UFSC apresenta a *Sinterização por Plasma* ([2], Muzart, 1997; [3] Batista, 1996), uma técnica em desenvolvimento capaz de promover as condições necessárias à sinterização de materiais metálicos, não apenas reproduzindo os resultados do processo tradicional, em fornos, mas apresentando diferenciais competitivos, dentre eles:

- * Controle da atmosfera, com criação de espécies quimicamente ativas
- * Ativação adicional do transporte de matéria devido ao bombardeio iônico

Neste trabalho estudou-se o processo de sinterização por plasma Ar - H₂ do aço inoxidável AISI 316L obtido em moldagem por injeção, onde objetivou-se delinear um ciclo

térmico em plasma capaz de reproduzir os resultados obtidos no processo de sinterização em forno a vácuo, ou mesmo superá-los, destacando-se os diferenciais anteriormente expostos.

A atmosfera de sinterização foi avaliada buscando-se favorecer a criação do hidrogênio atômico, com o objetivo de promover a redução de óxidos das partículas do pó de aço inoxidável antes da sinterização.

Uma atenção especial foi dada à superfície das amostras sinterizadas, pois observou-se que estas tinham um elevado grau de densificação.

Uma última análise verificou a composição química, com o intuito de estudar uma possível retirada preferencial de algum dos componentes (elementos químicos) da liga AISI 316L.

Capítulo 2

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Metalurgia do Pó

A Metalurgia do Pó é uma técnica de fabricação de materiais e componentes acabados, que se destaca pela possibilidade de obter produtos com geometrias complexas, homogeneidade química, precisão dimensional e a menor custo se comparado a processos de fabricação tradicionais, sobretudo para grandes lotes de peças. Além disso para alguns materiais é o único meio de obtenção, como por exemplo o Metal Duro (WC + Co) e materiais porosos tais como filtros e buchas auto-lubrificantes ([4] Zapatta, 1987).

As etapas básicas para fabricação de componentes via metalurgia do pó são ([5] Klein, 1992):

- 1 Obtenção dos Pós
- 2 Mistura dos Componentes (pós)

3 Conformação

4 Sinterização

Cada uma destas etapas básicas é responsável pelo sucesso na fabricação da peça ou componente, sendo descritas a seguir.

Rotas alternativas tem sido propostas e muitas delas tem encontrado espaço na indústria. Dentre elas destaca-se a moldagem por injeção de pós, esquematizada na Figura 2.

Nesta técnica o pó metálico, ou cerâmico, é misturado a uma massa polimérica que permitirá sua moldagem em matrizes de injeção, semelhantemente a um polímero. Assim com a polimerização da carga plástica a massa de pós é conformada. Operações simples de acabamento podem ser feitas nesta etapa

Antes da sinterização é necessário que o ligante plástico seja extraído para evitar que, com sua evaporação e expansão nas elevadas temperaturas de sinterização, cause danos a peça ou mesmo para que não contamine as próprias peças e refratários do forno. À operação de extração dá-se o nome de *Debinding*, originado em Inglês. Este *debinding* pode ser ainda dividido em uma etapa de extração por meio de solventes químicos, o *solvent debinding*, e uma segunda etapa de extração térmica, o *thermal debinding*. Pode-se ainda durante a extração térmica aquecer a peça a temperaturas inferiores a de sinterização mas que já promovam contatos metalúrgicos entre as partículas, que é a pré-sinterização. Com a pré-sinterização o material desenvolve resistência mecânica suficiente para suportar usinagens e ajustes que se façam necessários.

Ao final o material segue para a etapa de sinterização.

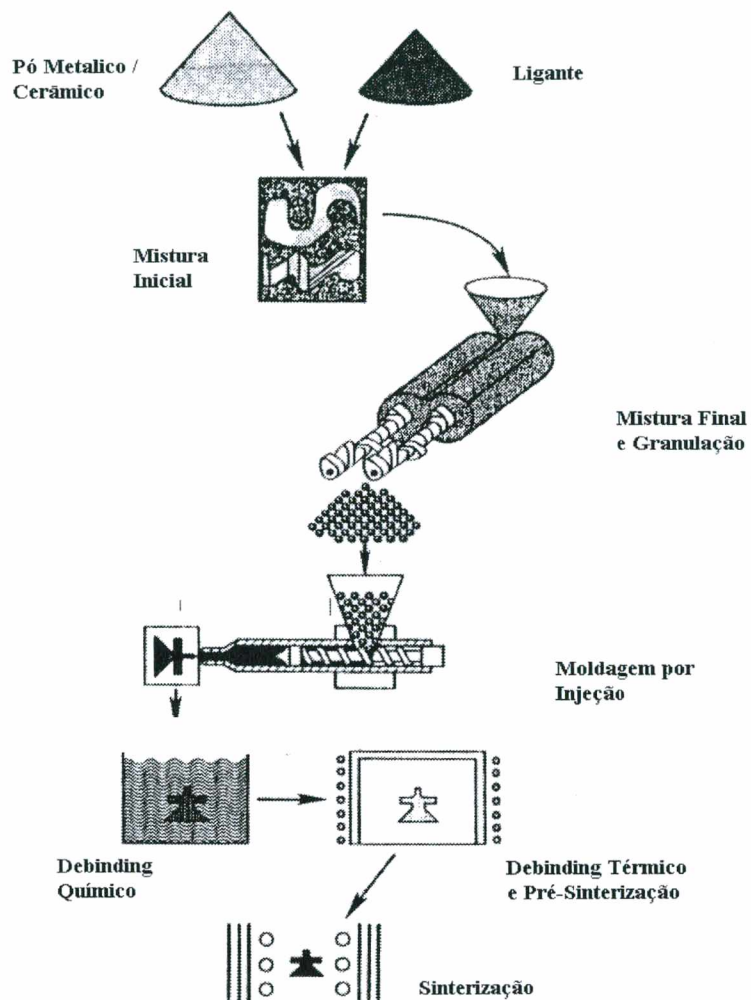


FIGURA 2 - Sequência Conceitual das etapas envolvidas na Moldagem por Injeção de Pós

([6] German, 1994).

2.1.1. Obtenção dos pós

São muitos os processos desenvolvidos para a produção de pós metálicos e cerâmicos, como a moagem, atomização, redução, etc. ([7] Klein, 1993). As propriedades mecânicas, físicas e químicas de cada material a ser convertido em pó, bem como o conjunto de características e propriedades tecnológicas desejadas do pó indicam por qual dos processos deve-se optar. O aço Inoxidável, dado o elevado teor de elementos de liga é, geralmente, obtido pela atomização da liga já em sua composição final, garantindo a boa homogeneidade química das peças assim produzidas. Outra vantagem deste processo é a possibilidade de obter-se pós bastante esféricos, interessantes pelas sua boa escoabilidade.

2.1.2. Mistura dos Componentes

Uma vez obtido o pó faz-se a mistura dos componentes. Esta mistura permite a obtenção das mais variadas ligas, partindo-se de pós de elementos puros ou materiais pré-ligados. Mesmo em materiais monocomponentes, constituídos por um só elemento químico, ou materiais multicomponentes há necessidade de misturar-se. Neste caso o pó é misturado ao lubrificante sólido, que irá ajudar na etapa seguinte, de conformação, diminuindo o atrito entre as partículas e o atrito entre estas e o ferramental. Em alguns casos, onde existe pouca deformação durante a etapa de conformação, ou quando trabalha-se com partículas muito arredondadas e não há um travamento mecânico entre elas após a conformação, este lubrificante ajuda a garantir a integridade física do componente em seu manuseio antes da sinterização.

Materiais processados via moldagem por injeção de pós são misturados a uma carga polimérica que servirá de suporte da massa metálica durante a etapa de conformação. Esta carga é composta de vários componentes, como graxas, polímeros, óleos, lubrificantes e surfactantes, cada qual adicionado com uma finalidade específica [6]. A etapa de mistura tem grande importância não apenas por promover a introdução destes componentes na massa que será moldada, mas também por proporcionar sua homogeneização. ([8] German, 1993). Após a injeção, com a polimerização dos ligantes, a massa metálica tem sua forma definida e pode ser manuseada e transportada para as operações subsequentes.

2.1.3. Conformação

A forma, ou pré-forma do componente é obtida numa etapa de conformação, ou *shaping*, que é o termo inglês para tal operação. Muitos são os processos para se dar a forma ao material, desde o simples preenchimento de um molde com o formato da peça, utilizado na fabricação de filtros, até aplicação de pressão isostática através de um fluido sobre um molde plástico preenchido de pó. Existem ainda processos que combinam a aplicação da pressão com o aquecimento da massa de pós, de forma simultânea, a chamada Sinter HIP (Hot Isostatic Pressing), e outros que o fazem alternadamente pela recompactação de um componente pré-sinterizado.

Na Moldagem por Injeção o polímero dá à mistura características de fluxo viscoso, ajudando a preencher de maneira uniforme toda a matriz. Após a injeção o polímero é extraído em operações chamadas de *debinding*, químico e térmico, que utilizam solventes e temperatura.

O componente é pré-sinterizado durante o debinding térmico para permitir sua manipulação em operações como a remoção de rebarbas e o próprio transporte até o forno de sinterização, onde será consolidado. Desta forma, geometrias anteriormente apenas realizadas por usinagem, fundição ou pela metalurgia do pó tradicional com etapas posteriores de usinagem podem ser obtidas diretamente ou muito próximas de sua forma final.

Outra vantagem desta técnica é a minimização de gradientes de densidade ao longo do componente ([9] Ristow, 1994), pois no momento da injeção o comportamento do polímero permite uma distribuição de pressão uniforme.

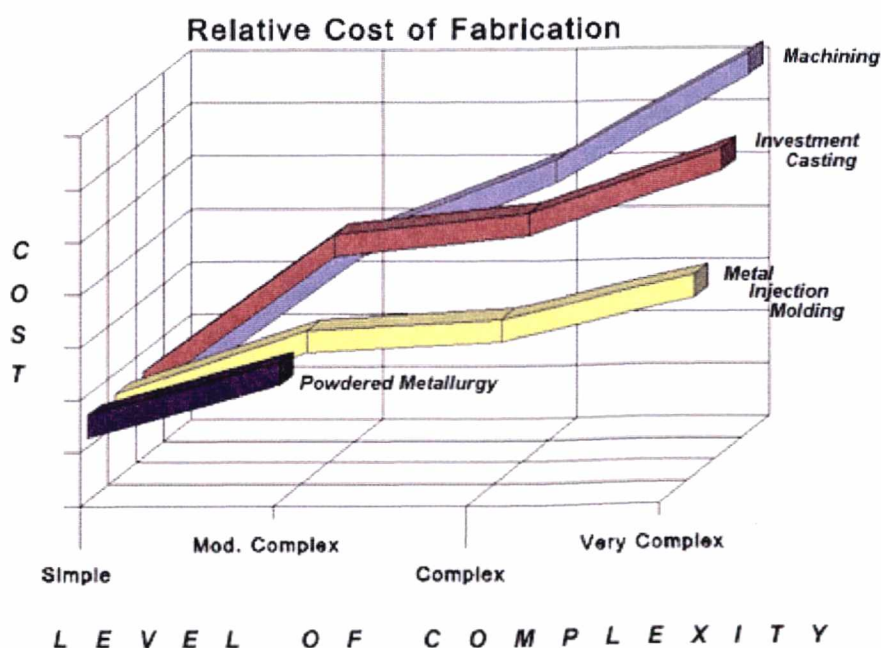


FIGURA 3 – Custos de fabricação relativos à complexidade geométrica para componentes mecânicos obtidos por Usinagem, Fundição de precisão, Moldagem por injeção de pós metálicos e Metalurgia do pó tradicional.

A figura 3 apresenta não apenas a versatilidade deste processo, mas indica que quanto maior é a complexidade geométrica do componente maior é a vantagem da moldagem por injeção de pós metálicos sobre outros processos tradicionais, considerando-se produções em grandes lotes.

2.1.4. Sinterização

Uma vez obtida a forma desejada parte-se para etapa de sinterização. A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico com controle de temperatura, tempo, atmosfera e velocidades de aquecimento e resfriamento, no qual uma massa de pós ou compactado poroso altera suas propriedades pela formação de continuidade de matéria entre as partículas. Termodinamicamente a sinterização pode ser entendida como o transporte de matéria ativado termicamente, em uma massa de pós ou compactado poroso, fazendo diminuir sua superfície livre pelo crescimento de contato entre as partículas, diminuição do volume dos poros e alteração da geometria destes, eliminando os defeitos da rede cristalina fora do equilíbrio termodinâmico, e em sistemas multicomponentes, a eliminação de heterogeneidades de potencial químico ([10] Thümmeler, 1993).

São aceitos quatro mecanismos para o transporte de matéria, em fase sólida, durante a sinterização, conforme pode-se observar na figura 4. O primeiro mecanismo é o de difusão superficial, onde há grande mobilidade atômica, permitindo que átomos “migrem” para a região do “neck” ¹. O segundo mecanismo proposto é a evaporação de alguns átomos de regiões

¹ Termo, em inglês, dado à região de contato entre duas partículas do pó no início da sinterização por assemelhar-se a um pescoço.

convexas, onde a pressão de vapor é maior, para o neck, que por ser uma região côncava tem menor pressão de vapor.

A difusão volumétrica é denotada como terceiro mecanismo de sinterização na figura 4. Mesmo sendo apresentada em terceiro lugar, dada à quantidade de átomos que se deslocam no volume do material, este é o mecanismo preponderante de sinterização. Por último é apresentada a difusão por contorno de grão. Uma vez que o contorno de grão é uma região de maior desordem atômica, a mobilidade é apreciavelmente maior nos contornos de grão do que no grão propriamente dito.

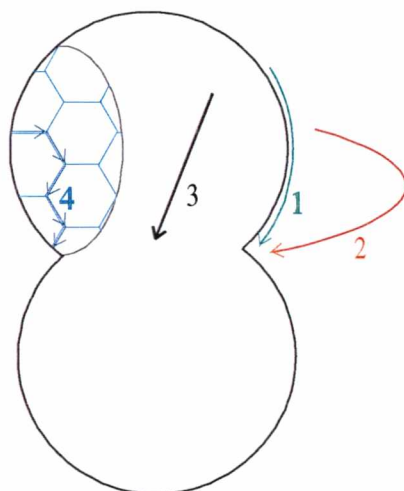


FIGURA 4 – Mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização [10].

No caso da *sinterização por plasma*, tema central deste trabalho, foi observada uma ativação adicional da difusão superficial provocada pela colisão de íons e neutros (átomos e moléculas) rápidos na superfície da amostra [2]. Outra vantagem deste processo é o potencial

reacional do plasma, onde espécies ativas, atômicas ou moleculares, podem ser criadas preferencialmente.

De acordo com o material e/ou componente, operações complementares podem ser executadas após a sinterização, como por exemplo, a pré-sinterização e recompactação de aços sinterizados onde se deseja obter alta densidade relativa (baixa porosidade) ([11] MPIF, 1995).

2.2 Fundamentos de Descargas Elétricas

Ao ser aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos, em uma câmara contendo gás a baixa pressão, os elétrons livres são acelerados e em seu movimento provocarão uma série de colisões com átomos e moléculas. A partir de um determinado valor de tensão estas colisões passam a ser mais numerosas e mais fortes, chegando ao ponto de arrancarem elétrons destes átomos e moléculas, ionizando-os e aumentando ainda mais a quantidade de elétrons livres; a este fenômeno dá-se o nome de avalanche de elétrons, que ao acontecer dá início a descarga elétrica luminiscente.

De acordo com os níveis de corrente e tensão a descarga (DC) pode assumir um determinado regime, como pode ser visto na curva característica de uma descarga luminescente, na figura 5 ([12] Von Engel, 1993; [13] Chapman, 1980)

No processo de sinterização por plasma utiliza-se a região de descargas em regime anormal. Considerando que a corrente elétrica é função da tensão aplicada, é possível com o ajuste da tensão variar a potência transferida sobre a superfície das peças, e com isto o aporte de energia sobre as peças a serem processadas. Assim pode-se controlar efetivamente a temperatura durante o processamento.

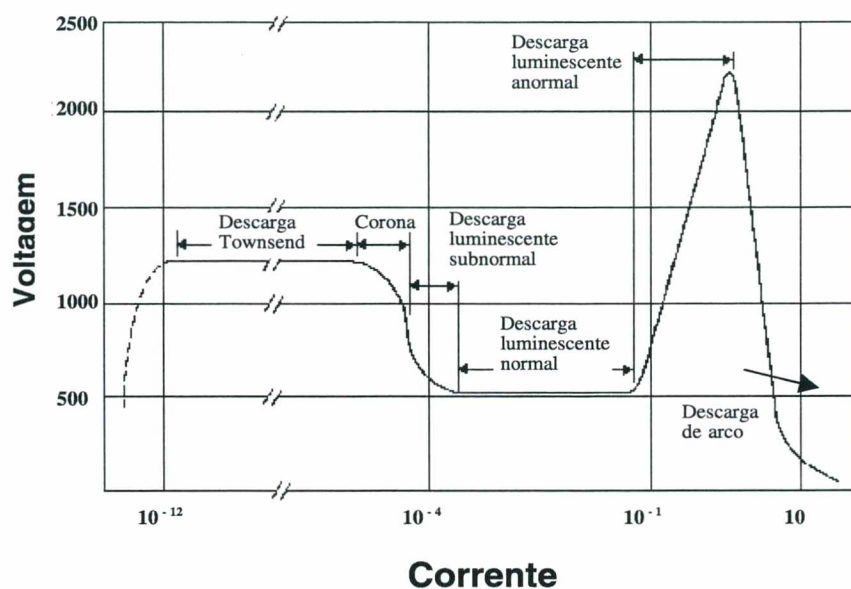


FIGURA 5 - Curva característica tensão X corrente de uma descarga luminescente [13].

. Outra característica deste regime é possibilitar o envolvimento da peça pela bainha catódica e região luminescente de maneira uniforme, promovendo assim um aquecimento homogêneo até cerca de 1300°C.

2.2.1 Descarga Luminescente Anormal

Uma ilustração simplificada da descarga elétrica em regime anormal é mostrado na figura 6(a). Nesta configuração a fonte de tensão tem seu potencial negativo conectado ao catodo e o anodo é aterrado. A distribuição de potencial é representada na figura 6(b)

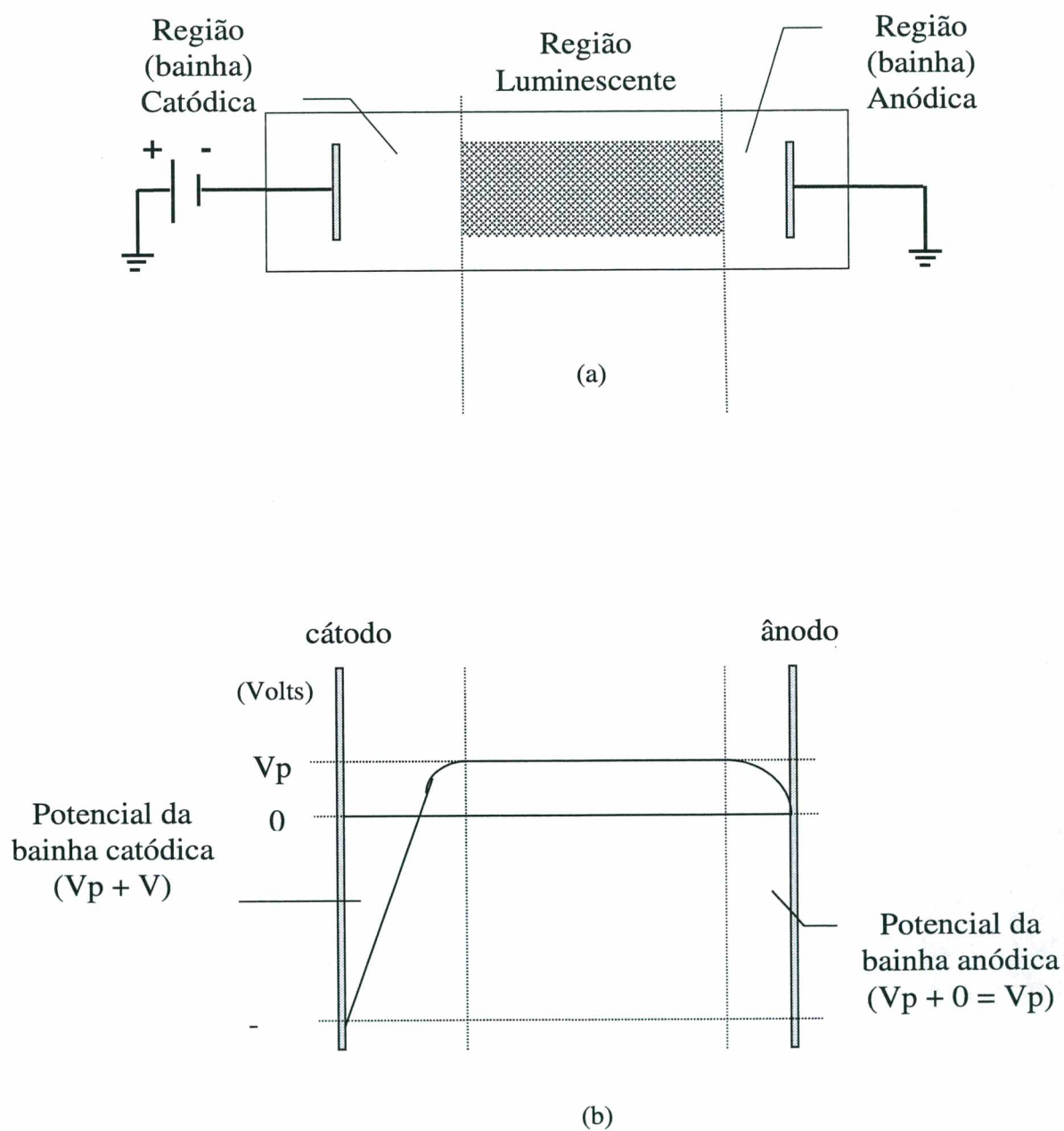


FIGURA 6 (a) - Montagem experimental típica para obtenção de uma descarga

(b) - Distribuição de potencial em uma descarga de regime anormal

Observa-se, na figura 6b, que na região luminescente tem-se um potencial V_p que, sendo o potencial mais elevado do sistema, constitui uma armadilha para os elétrons, contribuindo para a manutenção da descarga. Os principais fenômenos e as possíveis interações entre plasma e superfície são descritos adiante.

2.2.2 Plasmas Pouco Ionizados

Chapman [13] define plasma como um gás parcialmente ionizado contendo a mesma densidade de carga positiva (N_i) e negativa (N_e), além de um grande número de espécies eletricamente neutras (N_o). À quantidade relativa de espécies eletricamente carregadas e neutras dá-se o nome de grau de ionização. Nos plasmas pouco ionizados o grau de ionização é de aproximadamente 10^{-5} , ou seja, um par elétron-ion para cada 100.000 espécies neutras.

2.2.3 Principais Fenômenos em um Plasma Pouco Ionizado

No ambiente de plasma ocorrem fenômenos relativos a presença das espécies ali existentes, à energia fornecida e à manutenção do sistema. Dentre estes fenômenos que ocorrem principalmente na região luminescente, cinco se destacam sendo apresentados brevemente.

2.2.3.1 Ionização

O mais importante fenômeno, para a manutenção da descarga é a colisão do tipo *elétron+átomo*. Nesta colisão o elétron incidente remove outro elétron do átomo, resultando em um íon e um par de elétrons, como apresentado no esquema da figura 7.



onde A é um átomo qualquer

Quando a descarga é gerada com gases moleculares ocorre um mecanismo semelhante:



onde M_2 é uma molécula diatômica qualquer

Os dois elétrons produzidos nesta colisão podem ser acelerados por um campo elétrico e em seu movimento colidirem novamente com outros átomos formando novos íons e elétrons. A este processo dá-se o nome de *Ionização por impacto eletrônico*.

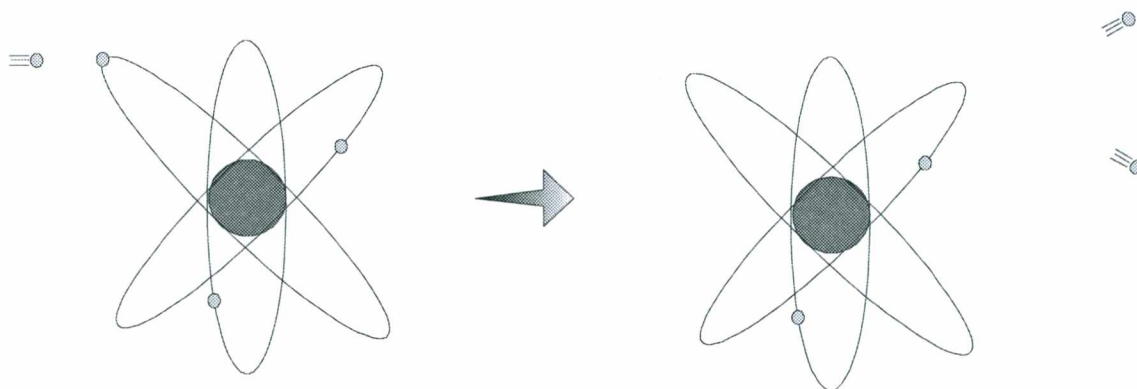


FIGURA 7 - Modelo de Ionização por impacto eletrônico

Existe um valor de energia mínimo necessário para que o processo de ionização ocorra. Este valor, que é igual ao valor da energia para remoção de um elétron da camada mais externa do átomo, é chamado de *Potencial de Ionização*.

2.2.3.2 Dissociação

O fenômeno da dissociação pode ser entendido como a quebra de uma molécula. Uma molécula de Hidrogênio² (H₂) por exemplo, pode ser dissociada em dois átomos de Hidrogênio (H), segundo a expressão abaixo:



O resultado normal deste impacto eletrônico pode ser a elevação da atividade química do sistema, uma vez que, em geral, os átomos gerados neste processo são mais reativos que as moléculas que lhes dão origem [13].

2.2.3.3 Excitação

Uma transferência de energia menos intensa, do elétron para um átomo ou molécula contida na atmosfera do reator, implica em um aumento do nível de energia deste átomo ou molécula. Este

² No lugar da molécula H₂ pode ser considerada qualquer outra molécula diatômica.

processo é chamado de excitação e pode ser resultado de um impacto elétron/átomo, fotoexcitação e excitação térmica, embora esta última seja rara nos plasmas frios.

O valor mínimo de energia para que a excitação ocorra é chamado de *Potencial de Excitação* (para o Ar este valor é de 11,56 eV), menor que o valor do potencial de ionização, o que era de se esperar pois na excitação o elétron não é ejetado do átomo, necessitando portanto de uma parcela menor de energia.

2.2.3.4 Relaxação

Este processo pode ser descrito como o inverso da excitação. Estados excitados são, em geral, bastante instáveis, então a configuração eletrônica logo volta ao estado eletrônico de menor energia em uma ou mais transições, com tempos de vida variando de nanossegundos até segundos. Cada uma destas transições é acompanhada pela emissão de um fóton com energia bastante específica, igual a diferença de energia ΔE entre os níveis quânticos.

Nossos olhos tem sensibilidade a comprimentos de onda de 410 nm (violeta) a 720 nm (vermelho), correspondendo a transições eletrônicas de 3,0 a 1,7 eV respectivamente. Mas através do emprego de equipamentos de detecção adequados, fótons de UV (transições atômicas) até vermelho (transições moleculares vibracionais e rotacionais) podem ser detectados, tornando-se uma poderosa ferramenta para diagnóstico do plasma, como é o caso da *espectroscopia óptica de emissão*.

2.2.3.5 Recombinação

Da mesma forma que o inverso da excitação é a relaxação, o inverso da ionização é a recombinação, onde um elétron se une a um íon positivo formando um átomo neutro.

A probabilidade de um elétron colidir diretamente com um íon em um plasma pouco ionizado promovendo sua recombinação é bastante pequena. Contudo a recombinação deve ocorrer de algum modo, pois de outra forma as densidades de íons e elétrons em um ambiente ionizado, como a descarga luminescente, aumentaria constantemente, contrariando o que a prática tem mostrado.

Para explicar este fenômeno outros tipos de recombinação são propostos:

Colisão de 3 corpos:

Um 3º corpo participa da colisão permitindo que as leis de conservação de energia e conservação de momento sejam satisfeitas simultaneamente. Este 3º corpo geralmente é a parede, e com o aumento da pressão a probabilidade deste corpo ser um átomo aumenta.

Processo em dois estágios:

Um elétron se une a um átomo e forma um íon negativo (mesmo não sendo um fenômeno muito provável é um fenômeno possível pois ocorre com U_i negativa). O íon negativo por sua vez colide com um íon positivo. Através da transferência do elétron dois átomos neutros são formados. De fato, este é um caso particular do mecanismo de recombinação a três corpos.

Recombinação radiativa:

O excesso de energia do processo de união elétron/íon é dissipado por radiação, como mostra a expressão abaixo, onde um elétron colidindo com um íon produz um átomo neutro com emissão de um fóton:



Se considerarmos um fóton como sendo uma partícula, este mecanismo também pode ser considerado como recombinação a três corpos.

2.2.4 A Região Catódica

2.2.4.1 Colisões na bacia catódica

Na região luminescente são gerados a maior parte dos íons e também algumas moléculas dissociadas, havendo portanto a criação de espécies ativas que poderão reagir com o cátodo, o qual pode ser a própria peça. Os íons, por sua vez, ao chegarem na fronteira entre as regiões 1 e 2, figura 6, são acelerados pelo forte campo elétrico da bacia catódica, na direção do catodo, com o qual colidirão. No percurso, no entanto, um íon poderá colidir sucessivamente, com diversas partículas neutras. Devido a transferência de energia, estas partículas tornam-se rápidas e também colidirão com o catodo.

2.2.4.2 Interações Plasma - Superfície

Nas colisões entre íons e partículas rápidas com o catodo pode ocorrer uma série de eventos, conforme esquematizado na figura 8. Com relação ao volume gasoso, a primeira possibilidade da interação plasma - superfície é a reflexão dos íons e átomos neutros rápidos após sua colisão. Colisões de maior energia podem ainda ejetar átomos da rede cristalina do catodo, resultando em um fenômeno chamado de *sputtering*. Outro processo que ocorre em função dos impactos é a emissão de elétrons do catodo, por isso chamados de elétrons secundários. Na superfície do catodo observa-se a possibilidade de implantação de átomos, oriundos do volume gasoso, em seu reticulado cristalino. Dentre estes eventos, deve ser ressaltada a geração de calor devido ao bombardeamento de íons e neutros rápidos, possibilitando reações químicas, mudanças estruturais e o aquecimento até temperaturas usuais de sinterização.

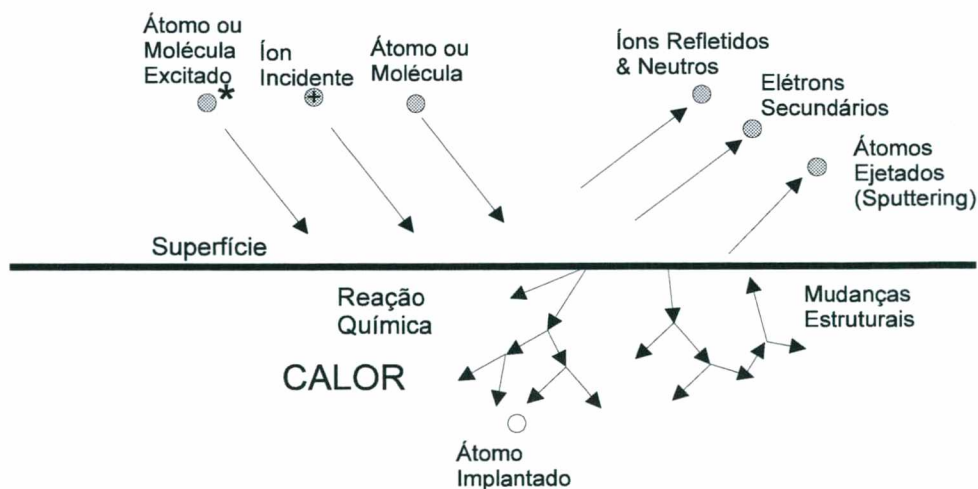


FIGURA 8 - Representação esquemática das interações plasma/superfície do cátodo.

2.2.4.3 Manutenção da descarga

Os elétrons secundários, gerados a partir da colisão de íons com o catodo, são acelerados no campo elétrico da bainha catódica na direção da região luminescente. Estes elétrons podem sofrer colisões já na bainha catódica, na região luminescente, ou ainda, perderem-se no ânodo sem sofrer colisões. No entanto, ao cruzarem a região luminescente estes interagem com os elétrons desta região.

Esta interação através de colisões elásticas, transfere energia aos elétrons da região luminescente, tornando-os suficientemente energéticos para produzir a ionização necessária à manutenção da descarga [13].

Outro fenômeno anteriormente comentado é que a região luminescente assume um potencial positivo V_p , criando assim uma “armadilha” para os elétrons, evitando que estes se percam totalmente na região do anodo.

Capítulo 3

3. Material e Métodos

3.1 Introdução

Com o objetivo de racionalizar a parte experimental deste trabalho e em cumprimento das exigências do curso de **Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC**, foi apresentada uma proposta de dissertação de mestrado, analisada e aprovada por uma banca composta por três professores, onde foi discutido e definido o tema proposto e a metodologia que seria empregada neste estudo.

3.2 Caracterização do Material Processado

O diferencial competitivo dos aços inoxidáveis está principalmente na sua elevada resistência à corrosão. Para este material utiliza-se tradicionalmente as técnicas de metalurgia do pó na produção de componentes como filtros, onde é a única técnica possível, e em uma gama de peças cujas reduzidas dimensões e complexas geometrias tornam a metalurgia do pó economicamente mais atrativa.

A sinterização deste aço é considerada difícil. De fato, cada partícula do pó deste material é recoberta por uma fina, porém contínua, camada de óxidos de cromo. Esta camada é aderente e passivadora, de modo que garante a “inoxibilidade” do aço. Com esta camada superficial cria-se uma barreira ao processo de difusão, que comanda a sinterização. Estes óxidos são bastante estáveis, requerendo elevadas temperaturas para sua redução ([14] Lall, 1991). Contudo, experiências tem demonstrado um elevado potencial reacional no ambiente de plasma ([15] Ristow,1998), tornando interessante a sinterização por plasma do aço inoxidável. Neste trabalho busca-se evidenciar esse potencial.

Uma maneira de se avaliar a qualidade da sinterização é através do grau de densificação obtido nas amostras. Entretanto, quando a etapa de moldagem é realizada por compactação em matrizes metálicas introduz-se um gradiente de densidade; próprio da irregularidade de distribuição de pressão, relativo a cada região da amostra ([6]; [16] Hausner,1973), o que, em outras palavras, representa uma dificuldade quanto a avaliação da densificação após a sinterização.

Desta forma preferiu-se trabalhar com amostras moldadas por injeção, onde o princípio de moldagem minimiza os gradientes de densidade, contribuindo assim para uma maior confiabilidade do resultados.

As amostras de aço inoxidável AISI 316L foram cedidas pela empresa *Steel Inject* do *Grupo Lupatech*, Caxias do Sul – RS em acordo de cooperação com o *LabMat/Plasma-UFSC*. A geometria das amostras e suas dimensões aproximadas são apresentados na figura 9

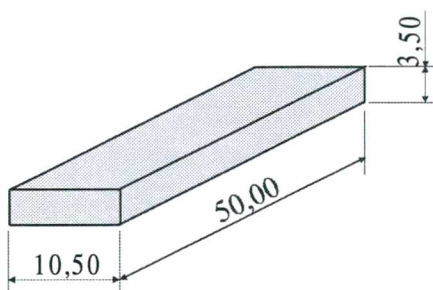


FIGURA 9 - Amostra pré sinterizada. Dimensões aproximadas

Estas amostras são confeccionadas com um pó de aço inoxidável AISI 316L - Ospray, a partir de uma mistura composta de 70% de um pó atomizado a água com tamanho médio de partícula de 10 μm e 30% de um segundo pó atomizado a gás com tamanho médio de partícula de 20 μm . Esta mistura tem o objetivo de melhorar o empacotamento das partículas. A morfologia destes pós é apresentada nas figuras 10a e 10b e suas distribuições de tamanho de partícula podem ser observadas nas figuras 11a e 11b.

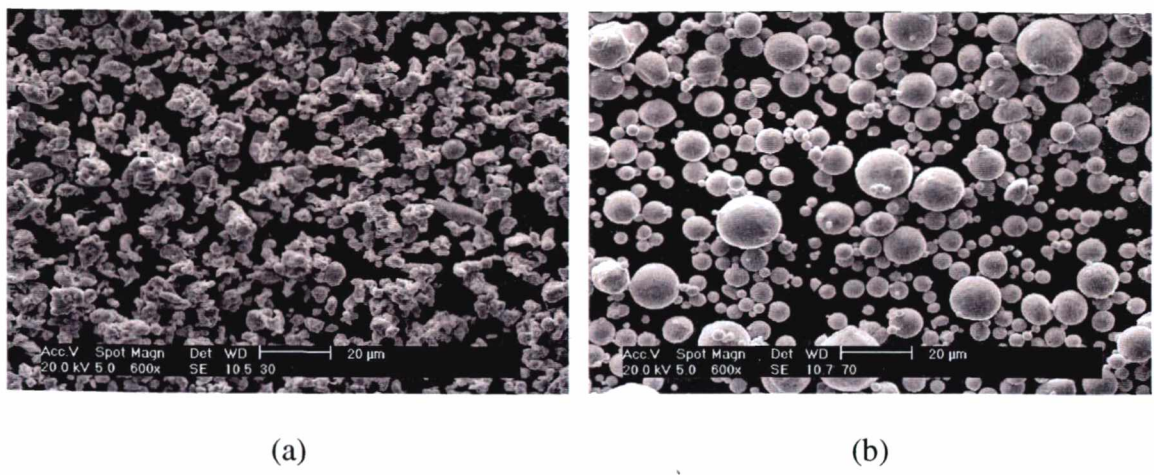


FIGURA 10 - Morfologia dos pós de Aço Inoxidável AISI 316L. (a) Atomizado a água e (b) atomizado a gás.

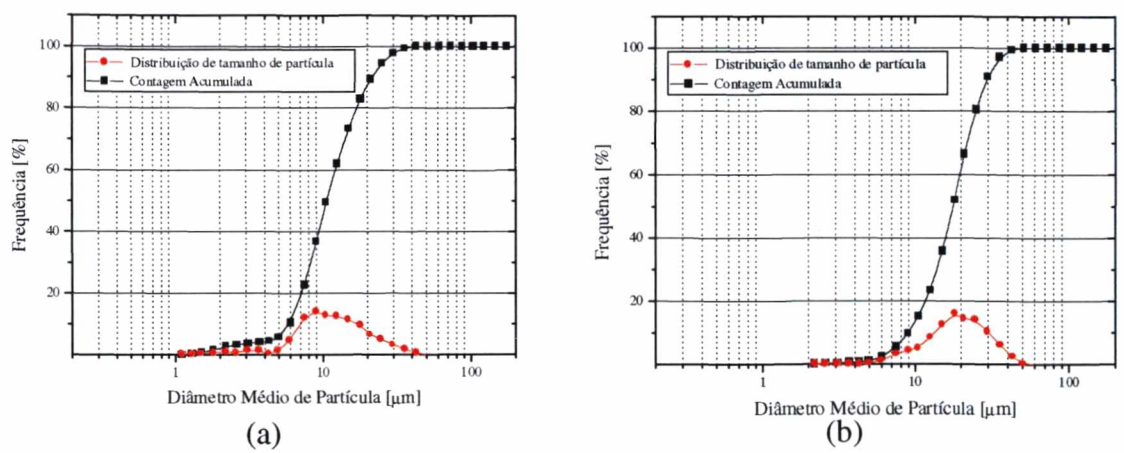


FIGURA 11 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula. (a) Pó atomizado a água (b) Pó atomizado a gás

Para possibilitar a injeção do material, faz-se a mistura do pó metálico com uma resina polimérica que tem o objetivo de unir cada partícula do pó durante e após a injeção.

Após a injeção as amostras passam por uma etapa de extração química do ligante orgânico usado para processar a injeção, em hexano durante 4 horas e uma segunda na qual são aquecidas em um forno de atmosfera oxidante a 140 °C durante duas horas.

A extração do ligante é concluída em um forno para alta temperatura, HTB, onde as amostras são aquecidas lentamente até a temperatura de 900 °C, em atmosfera de Hidrogênio, mantendo-se nesta temperatura por duas horas. O tempo total desta etapa pode ser de até 50 horas para garantir, através de um aquecimento lento, a homogeneidade de temperatura em todas as amostras e evitar que por uma evaporação muito rápida do ligante remanescente na amostra comprometa sua integridade física.

Neste tratamento térmico, além da extração promove-se também a pré-sinterização das amostras, formando seus primeiros “necks”, desenvolvendo uma resistência mecânica suficiente para o seu manuseio. A figura 12 apresenta uma amostra pré-sinterizada, observada ao MEV.

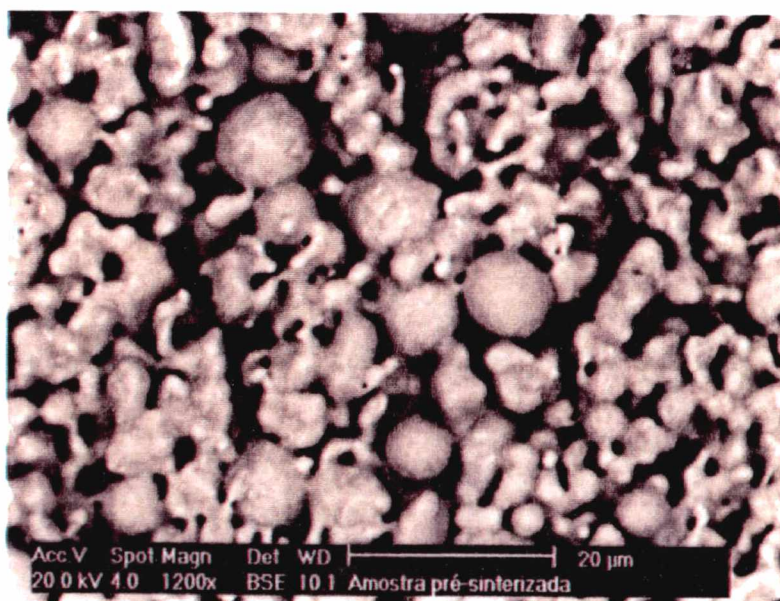


FIGURA 12 – Micrografia da amostra pré-sinterizada.

A análise de composição química do pó, fornecida também pela Lupatech S.A., é apresentada na tabela 1:

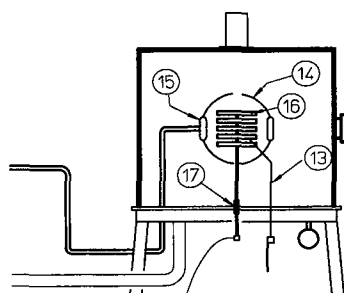
Tabela 1 - Composição química do pó de aço inoxidável AISI 316L

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Fe
Teor	17,00	13,50	2,50	<2,00	<1,00	<0,04	Balanço

3.3 O Reator de Sinterização por Plasma

Para a realização deste trabalho foi usado o reator de sinterização por plasma, desenvolvido no LabMat/Plasma ([3] Batista,1998) e o monocromador HR 640 (Jobin/Ivon), cuja descrição é dada a seguir.

O reator é constituído basicamente de uma câmara de vidro de 300mm de diâmetro e 9 mm de espessura, com 300 mm de altura, com sistema de vedação nas extremidades para realização de vácuo e distribuição de gases. A esta câmara é acoplada uma fonte de energia (DC) sendo que o suporte e as amostras constituem o catodo enquanto que o anodo é formado pela parte metálica da própria câmara. Um anteparo metálico envolve o cátodo para aumentar a eficiência térmica do reator. O esquema simplificado é mostrado na figura 13.



- 13- Termopar
- 14- Anteparo térmico
- 15- Entrada dos gases
- 16- Suporte para amostras
- 17- Entrada de energia

FIGURA 13 - Vista em detalhe da câmara de sinterização por plasma

O esquema completo com instrumentação e demais componentes é dado na figura 14.

Um ciclo completo de sinterização no reator de plasma envolve várias etapas, entre elas a “limpeza” da atmosfera da câmara, a descarga de limpeza, para então realizar-se o ciclo térmico pretendido.

Como pode ser visto na figura 13, a necessidade de entradas de energia, gases e medições de temperatura e pressão deve ser satisfeita sem, contudo, afetar a “estanqueidade” do sistema.

Observa-se também a necessidade de promover o isolamento elétrico uma vez que o item 17, que denota a entrada de energia para o catodo, traspassa a base da carcaça do reator que constitui o anodo da descarga.

Cabe afirmar que este isolamento é promovido até bem próximo do suporte de amostras. Sendo as temperaturas de sinterização muito maiores do que aquelas desenvolvidas nos tratamentos termoquímicos como a nitretação por plasma, este isolamento tem ainda de resistir a estas elevadas temperaturas sem promover evaporação, o que contaminaria a descarga, prejudicando seu controle.

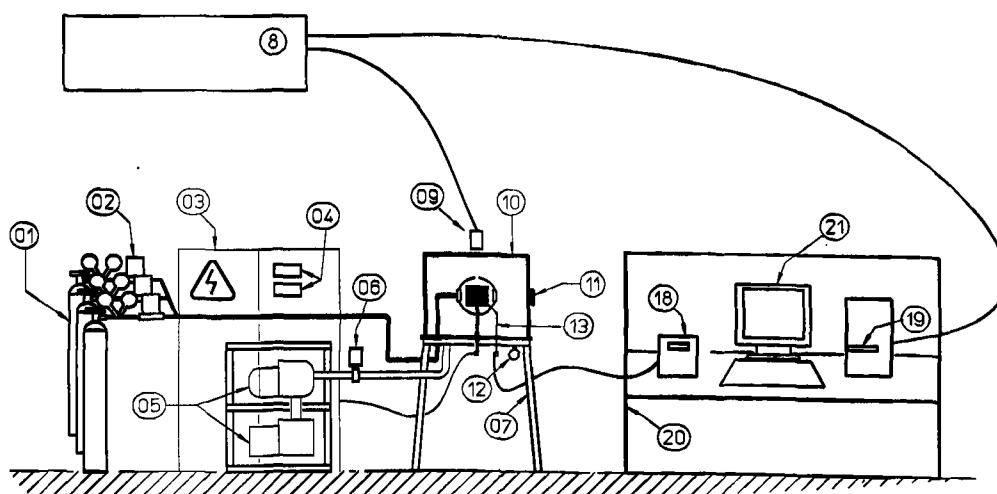


FIGURA 14 - Montagem experimental de sinterização por plasma, monitorada por espectroscopia óptica de emissão.

Tabela 2 – Componentes da montagem experimental utilizada

Componentes

1- Cilindros de gás	11- Janela de observação
2- Fluxímetros	12- Baratron
3- Fonte de Energia (DC)	13- Termopar
4- Indicadores de Tensão, Corrente e Pressão	14- Anteparo térmico
5- Bomba de Vácuo	15- Entrada dos gases
6- Válvula	16- Suporte das amostras
7- Estrutura de sustentação	17- Entrada de energia
8- Monocromador	18- Multímetro digital
9- Fibra Óptica	19- Saída dos dados de espectroscopia de emissão
10- Câmara de vácuo	20- Monitor de controle da espectroscopia de emissão
	21- Computador

O item 01 refere-se aos cilindros de gás e na sequência o item 02 corresponde aos medidores e controladores de fluxo de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ (500 sccm). A fonte de Energia de 0 a 600 V DC é indicada pelo número 3. A tensão, corrente, temperatura e pressão são indicadas em multímetros digitais denotados pelo número 4. Destaca-se ainda item 12, correspondente a um medidor de membrana capacitiva para medição da pressão. Os itens 8, 9, 19 e 20 correspondem a equipamentos usados durante a espectroscopia óptica de emissão.

A descrição detalhada do funcionamento do reator pode ser encontrada em estudos já publicados ([2]; [3]; [17] Batista,1997; [18] Mendes,1997).

3.4 Espectroscopia Óptica de Emissão

Como já observado, a superfície do aço inoxidável é recoberta por um fina camada de óxidos bastante aderente, contínua e passivadora, o que confere ao material a propriedade de elevada resistência à corrosão. Porém, quando se trata do processamento de aço inoxidável a partir do pó deve-se ter em mente que cada partícula do pó também terá esta camada de óxidos estáveis, o que representa uma barreira a difusão.

Desta forma, para promover a sinterização de maneira eficaz torna-se importante primeiramente reduzir estes óxidos.

No item 1.2 apresentou-se os diferenciais tecnológicos do processo de sinterização por plasma, entre eles o elevado potencial reativo do plasma representado pela oferta de espécies quimicamente ativas.

No ambiente de processamento por plasma da mistura gasosa Ar + H₂ uma das espécies existentes é o Hidrogênio Atômico, ao qual se atribui um potencial reativo muitas vezes superior ao do Hidrogênio Molecular (H₂) ([19] Vspintsyn, 1956).

Com o objetivo de verificar a oferta de hidrogênio atômico foi realizado o monitoramento da descarga por Espectroscopia Óptica de Emissão, seguindo-se a evolução do radical H_α em função da proporção de hidrogênio na mistura Ar + H₂, buscando otimizar a descarga como uma fonte de hidrogênio atômico.

Os resultados referentes a estas análises são apresentados no item 4.3.

3.5 Padrão de Aquecimento

Com o objetivo de padronizar os experimentos, não apenas pela taxa de aquecimento, mas também pela garantia de uma atmosfera de processamento comum a cada um das amostras, foi criado um procedimento, respeitado em cada um dos ciclos.

A primeira etapa deste procedimento consiste na remoção do ar atmosférico por intermédio de uma bomba de vácuo, mantendo-se a baixa pressão durante 30 minutos para que contaminantes orgânicos venham a evaporar, ou *degasar*. Depois é injetado o gás hidrogênio até uma pressão parcial de 13 kPa (100 Torr) e novamente evacua-se a câmara do reator. Repete-se este procedimento duas vezes e então pode-se iniciar a descarga de limpeza.

Contaminantes na superfície da peça podem ser removidos com muita eficiência através de uma descarga inicial de hidrogênio. A tensão aplicada é àquela suficiente para manter a descarga à uma pressão de 130 Pa (1 Torr) e fluxo contínuo de 240 cm³/min (240 sccm) de

H₂. Durante os primeiros minutos desta etapa surgem muitos “*micro-arcos elétricos*” que promovem a retirada de material não metálico na superfície da amostra. Com duração de 15 minutos, esta etapa contribui para um ciclo térmico mais estável, ou menos susceptível a arcos elétricos de intensidade elevada que poderiam comprometer o experimento. Ao final desta etapa a temperatura é baixa, da ordem de 100 °C, tem início então, o ciclo térmico. Concluída a descarga de limpeza introduz-se a mistura padrão, de Argônio e Hidrogênio e espera-se a estabilidade do sistema durante 5 minutos. Neste ponto a pressão é ainda muito baixa, cerca de 130 Pa (1 Torr) então procede-se sua elevação lentamente, na razão de aproximadamente 400 Pa/min (3 Torr/min) até o valor de 2000 Pa (15 Torr). Completada esta etapa de procedimento, diversos ciclos de processamento foram utilizados, sendo discutidos a seguir.

3.6 Ciclos de Redução

Um primeiro experimento realizado com o objetivo de avaliar qual a temperatura mais adequada para reduzir os óxidos constou de uma série de cinco amostras que foram aquecidas no reator de sinterização por plasma, em uma mistura Ar+H₂, nas temperaturas de 500, 700 e 900 °C, mantendo-se esta temperatura por 30 minutos.

Após o processamento as amostras de 500, 700 e 900 °C foram encaminhadas para análise do teor de Oxigênio junto ao IPT/SP, pela técnica de extração a quente.

Os resultados são apresentados no item 4.4 do Capítulo de resultados e discussão.

3.7 Variações do ciclo térmico de redução e sinterização.

Para a determinação de um ciclo térmico adequado à sinterização por plasma do aço inoxidável AISI 316L criou-se um ciclo genérico, com dois patamares isotérmicos, um para redução de óxidos e outro para a sinterização propriamente dita, apresentado na figura 15. Foram variados seus principais parâmetros, temperatura e tempo de redução e temperatura e tempo de sinterização em cinco níveis, somando-se 20 experimentos.

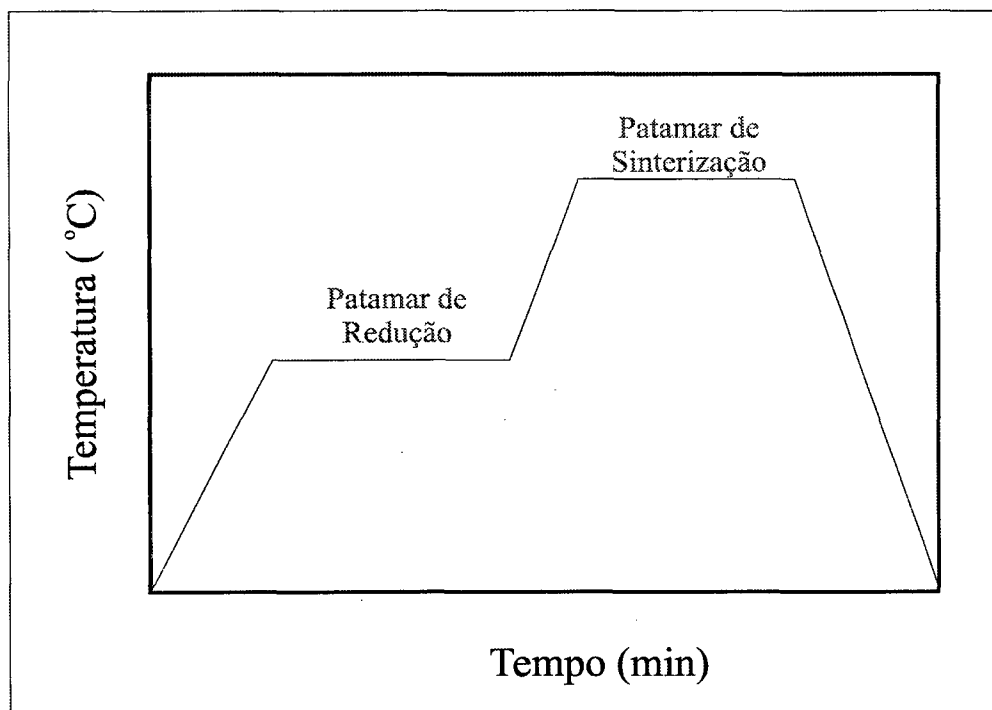


FIGURA 15 – Ciclo térmico genérico com dois patamares isotérmicos.

3.7.1 Variação da temperatura de redução de óxidos em um ciclo de sinterização

Além do experimento descrito no item 3.6, que tinha o objetivo de determinar a temperatura adequada para a redução do óxido de cromo no ambiente de plasma, realizou-se um novo experimento com um ciclo térmico semelhante ao da figura 15.

Para tanto processou-se cinco amostras, em ambiente de plasma, variando-se a temperatura do patamar isotérmico de redução, mantendo esta temperatura por 30 minutos. Foram empregadas cinco temperaturas para este patamar, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900°C. Em seguida as amostras eram aquecidas rapidamente, cerca de 25°C/min, até 1200 °C permanecendo nesta temperatura por 30 minutos para sinterização.

As amostras assim processadas foram avaliadas quanto ao grau de densificação obtido.

3.7.2 Variação do tempo de redução de óxidos em um ciclo de sinterização

Após verificar a melhor temperatura para redução de óxidos iniciou-se o estudo da influência do tempo de permanência no patamar isotérmico de redução de óxidos anterior à sinterização, sobre a densificação das amostras.

Foram processadas cinco amostras, fixando-se a temperatura de redução em 900 °C, variando-se os tempos de redução em cinco níveis: 0 minutos (ou sem patamar), 10 minutos, 30 minutos, 60 minutos e 120 minutos. Após concluir o patamar de redução as amostras eram

rapidamente aquecidas, cerca de 25°C/min, até a temperatura de 1200 °C e mantidas nesta temperatura por 30 minutos para sinterização.

De maneira semelhante ao estudo da temperatura de redução dos óxidos, os resultados deste experimento são avaliados quanto ao grau de densificação das amostras, sendo o seu resultado apresentado no item 4.7.

3.7.3 Variação da Temperatura de Sinterização

Uma vez encontrados tempo e temperatura convenientes para realização do patamar isotérmico de redução de óxidos, buscou-se otimizar os parâmetros do patamar isotérmico de sinterização.

O patamar empregado nos dois experimentos anteriores apresentou resultados muito interessantes, quanto ao grau de densificação, descritos no capítulo de resultados e discussão. Contudo havia ainda a necessidade de procurar novos tempos e temperaturas de sinterização, viabilizando ciclos térmicos de menor duração e/ou temperaturas inferiores que permitissem obter amostras de boa qualidade, ou mesmo encontrar em temperaturas superiores e ciclos mais demorados, elevados níveis de densificação o que pode responder a exigência de inúmeros componentes e peças de aço inoxidável.

Foram empregadas cinco temperaturas de sinterização, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C, mantendo-se constante o patamar isotérmico de redução dos óxidos de 900°C por 30 minm, e fixando o tempo de permanência na temperatura de sinterização em 30 minutos.

Os resultados deste experimento são avaliados quanto ao grau de densificação das amostras, sendo o seu resultado apresentado no item 4.8. Avaliou-se ainda o tamanho de grão das amostras sinterizadas segundo o padrão ASTM.

3.7.4 Variação da Tempo de Sinterização

Após definir o patamar isotérmico de redução de óxido e a temperatura mais apropriada para a sinterização deu-se início a um novo experimento, objetivando encontrar o tempo mais adequado para permanência no patamar isotérmico de sinterização.

Este experimento consistiu de uma série de cinco amostras, que foram processadas em ciclos de sinterização semelhantes ao da figura 15, fixando-se o tempo de redução em 30 min e a temperatura de redução 900°C. A temperatura de sinterização foi mantida em 1200°C, como resultado da análise das amostras do experimento descrito no item anterior. Variou-se apenas o tempo de permanência à temperatura de sinterização, em cinco níveis, sendo eles 0, 10, 30, 60 e 120 minutos.

Novamente as amostras são avaliadas quanto ao grau de densificação e seus resultados são apresentados no item 4.9.

3.8 Preparação metalográfica

Após cada uma das diferentes sinterizações as amostras foram encaminhadas para a preparação metalográfica, permitindo sua observação ao microscópio. Esta preparação teve

início com a escolha da região da amostra que seria analisada, sendo então cortada, lixada, polida e em alguns casos atacada com reagente químico apropriado. Cada etapa desta preparação é descrita a seguir.

3.8.1 Escolha de uma região representativa da amostra

Uma grande vantagem das amostras moldadas por injeção é a sua distribuição regular de densidade. Contudo, para obter uma boa amostragem através das medidas de porosidade, optou-se por verificar através da análise de imagem quatro regiões distintas da amostra em dois cortes diferentes da amostra: longitudinal e transversal, totalizando 30 imagens por amostra. As regiões escolhidas foram:

- ✓ **Topo:** Face superior da amostra sujeita ao Bombardeio Iônico, identificada pela cor Azul
- ✓ **Lado:** Face lateral da amostra, também sujeita ao Bombardeio Iônico, identificada pela cor Amarela
- ✓ **Centro:** Região central da amostra, identificada pela cor Vermelha
- ✓ **Base:** Face voltada para o suporte, identificada pela cor Verde

A figura 16 representa cada uma destas regiões bem como sua localização na amostra.

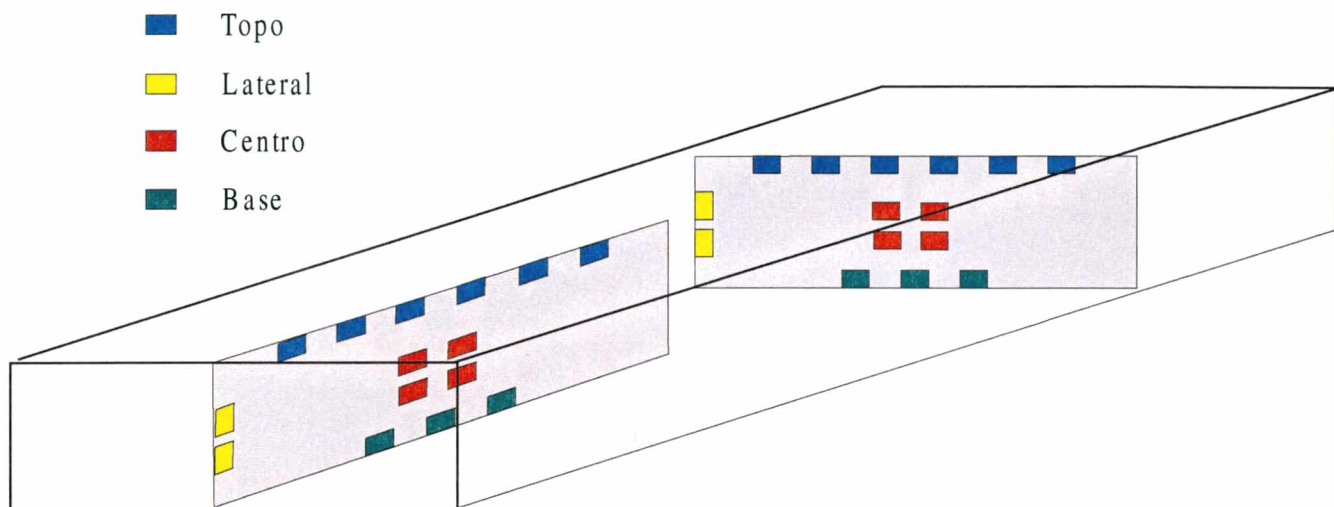


FIGURA 16 – Regiões de análise na amostra sintetizada

Com o objetivo de tornar clara e rápida a identificação de cada imagem foi utilizado um sistema de identificação, criado pelo grupo de pesquisa em sinterização por plasma.

Este sistema atribui a cada imagem um código de oito (08) dígitos. Os dois primeiros se referem ao material processado, sendo usado para designar o aço inoxidável AISI 316L as letras IA (Inoxidável Austenítico). O terceiro e o quarto dígito se referem ao número da amostra, podendo então ser variado de 01 até 99. Um quinto dígito foi empregado para haver distinção entre os cortes sendo usado L para o corte Longitudinal e T para o corte Transversal. O sexto dígito denota a região a que se refere a imagem, usando-se C para imagens do Centro da mostra, T para imagens do Topo da amostra, B para imagens da Base da amostra e L para imagens da Lateral da amostra. Devido ao fato de tomar-se mais de uma imagem por região foram

empregados números de 01 a 15, para diferenciar as diferentes posições de aquisição de imagem, prevista para cada corte da amostra.

Por exemplo pode-se citar a imagem IA15LT02, que se refere a amostra de aço inoxidável número 15, corte longitudinal, imagem do topo posição 02.

O maior número de imagens tomadas junto a superfície teve a finalidade de evidenciar algum possível fenômeno relacionado ao bombardeio iônico. Trabalhos anteriores ([2]; [15]; [20] Batista, 1998;) mostraram que é possível obter-se na sinterização por plasma, uma camada densificada junto a superfície. Tal evidência nos aços inoxidáveis sinterizados por plasma pode significar um importante diferencial tecnológico, justificando assim a escolha destas regiões para análise.

3.8.2 Corte Metalográfico

O AISI 316L apresenta um valor de dureza relativamente baixo, em torno de 150 HB, exigindo um cuidado especial no momento do corte metalográfico. Um corte por serra mecânica ou manual, pode promover uma elevada deformação plástica do material, contribuindo para o fechamento dos poros, comprometendo a análise de imagem posterior. Por outro lado, o corte em equipamentos do tipo *Cut-Off Saw* consome boa parte da amostra, dada suas reduzidas dimensões e a espessura do disco abrasivo.

Desta forma procederam-se os cortes em um equipamento próprio para cortes metalográficos (Struers / Discotom) onde um disco diamantado de 0,5 mm de espessura promoveu o corte. Uma rotação relativamente baixa, 400 rpm foi empregada. A carga sobre a amostra foi de aproximadamente 100g. Usou-se álcool como fluido de refrigeração.

3.8.3 Embutimento Metalográfico

Um importante artifício empregado na preparação de amostras metalográficas de pequenas dimensões é o embutimento metalográfico. Dentre os vários tipos existentes, optou-se por embutir as amostras em um sistema de moldagem por compressão específico para fins metalográficos (Struers/Miniton). Usou-se resina termofixa Baquelite Struers tipo 4, de elevada dureza, com o objetivo de permitir a retenção das arestas da amostra, uma das regiões de interesse da análise.

Foram empregado tempos de permanência em temperatura da ordem de 20 minutos, garantindo assim, pela cura do polímero, o desenvolvimento de suas propriedades, bem como uma baixa taxa de absorção de líquidos, o que poderia comprometer a etapa de observação ao MEV, por um elevado grau de evaporação.

A disposição das amostras no embutimento foi padronizada segundo uma lógica associada a sistemática de aquisição das imagens, e evitando possíveis equívocos durante esta etapa. A figura 17 ilustra uma vista frontal do embutimento, indicando as diversas regiões de análise.

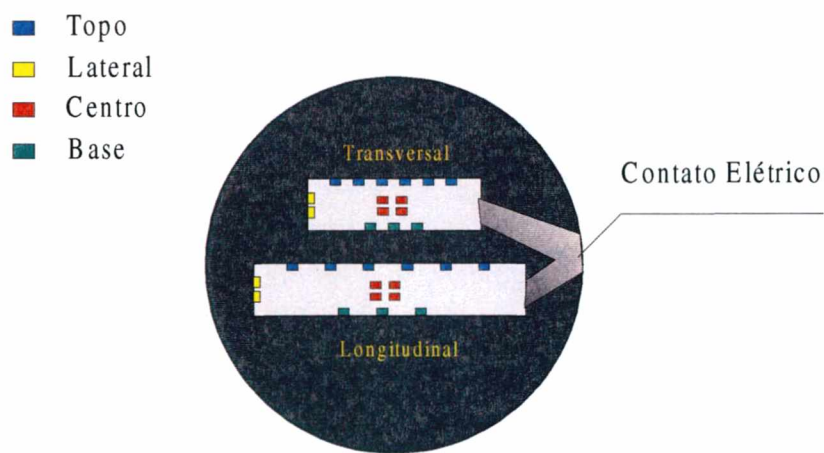


FIGURA 17- Ilustração da disposição da amostra no embutimento metalográfico

3.8.4 Lixamento Metalográfico

O Lixamento metalográfico tem por objetivo o início da preparação de uma superfície plana e isenta de riscos, permitindo a observação desta superfície ao microscópio.

Foram utilizados lixas de cinco diferentes granulometrias (220, 320, 400, 600 e 1000), em lixadeira metalográfica semi-automática. A força aplicada sobre a amostra é a mínima suficiente para garantir o contato da amostra com a lixa, deslizando sobre esta. Um valor de força muito elevado pode significar um elevado grau de deformação mecânica e conseqüente fechamento de poros.

3.8.5 Polimento Metalográfico

Complementando a etapa anterior, no objetivo de obter-se uma superfície plana isenta de riscos, procede-se o polimento. Usando um princípio diferente do lixamento, no polimento coloca-se um abrasivo sobre o pano da politriz, em movimento rotativo. Este abrasivo tem dimensões da ordem de 1 μm ou menos, e possibilita a remoção dos riscos.

Um dos abrasivos usados é a alumina, que é colocada sobre o disco de polimento na forma de uma suspensão aquosa. Outro abrasivo bastante utilizado é o diamante, na forma de pasta.

O polimento do aço inoxidável AISI 316L, processado a partir do pó, apenas com diamante, apesar de ser bastante rápido, pode trazer como conseqüência um elevado grau de deformação plástica, evidenciado pelo fechamento dos poros. Já o polimento com alumina pode ter efeito contrário, aumentando do diâmetro médio dos poros.

Foi adotado então um procedimento padrão para que os poros se mantivessem com suas características originais, ou seja, tamanho e forma. A primeira etapa deste procedimento é o polimento em alumina ($1\mu\text{m}$) por 3 minutos, com rotação do prato da politriz em 600 rpm cuidando-se para que a força empregada sobre a amostra seja apenas suficiente para promover o contato amostra/abrasivo. Na segunda etapa, após a limpeza da amostra em ultra-som, faz-se o polimento com diamante ($1\mu\text{m}$) por dois minutos. Após nova limpeza em ultra-som conclui-se o polimento fazendo uma ultima etapa em alumina por mais 1 minuto.

Este procedimento foi obtido através de várias tentativas, onde conseguiu-se adequar o resultado das medições de porosidade por análise de imagem e exame dimensional.

3.8.6 Ataque com reagente químico.

Nos procedimentos para análise de poros a preparação da amostra encerra-se na etapa de polimento. Contudo quando se deseja uma análise micro estrutural é necessário o ataque químico da amostra.

Dado o elevado grau de resistência química o reativo usado para revelar a micro-estrutura de um aço inoxidável tem que apresentar um elevado poder de corrosão. O reativo utilizado neste trabalho foi o de *Água-Régia concentrada*, composto de três partes de HCl (Ácido Clorídrico) e uma parte de HNO_3 (Ácido Nítrico).

O tempo médio de ataque foi de 60 segundos, a temperatura ambiente.

Após o ataque químico pode-se proceder a medição de tamanho de grão ASTM das amostras, bem como a observação micro estrutural.

3.9 Avaliação da densidade por Análise de Imagem

A medição de porosidade é uma forma de avaliação da qualidade da sinterização. Vários métodos são empregados com esta finalidade, desde a simples medição de massa e volume, procedimentos de contagem de poros em microscópios ópticos até modernos programas de computador que analisam a imagem ampliada da amostra.

Neste trabalho foi empregado um software específico para análise de imagem, o ANALISYS – PHILIPS XL-PROF. As imagens foram adquiridas via MEV, XL 30 – PHILIPS. Usou-se ainda o procedimento de medição e pesagem das amostras para determinação da porosidade, confrontando-se os resultados com os de Análise de imagem, como descrito adiante no item 4.5.

3.9.1 Aquisição da Imagem

Concluída a preparação metalográfica, as amostras foram encaminhadas para a aquisição de imagens, em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Usou-se uma mesma ampliação, de 600 vezes, para todas as imagens. A primeira vista um valor tão baixo de ampliação não justificaria o emprego de um equipamento tão dispendioso. Contudo o uso de um sistema integrado de aquisição e análise de imagem, como o do LabMat/UFSC, permite não apenas a contagem da porosidade em termos percentuais, como também a realização de uma série de outras medidas diretamente no analisador, sem a necessidade de conversões de valores ou aproximações, que poderiam constituir fontes de erro.

Um mapa semelhante ao da figura 16 foi empregado para guiar a aquisição das imagens.

3.9.2 Princípio da análise

A imagem adquirida no MEV é constituída de pequenos pontos (pixels), sendo atribuídos a cada um deles tons de cinza (gray scale). Desta forma, a parte da imagem correspondente ao material em si, devido ao princípio de formação da imagem, recebe um tom mais claro, enquanto que a região correspondente aos poros tem coloração escura, quase sempre preta.

A análise da quantidade de poros consiste na simples contagem de pixels claros e escuros, verificando esta proporção. Este procedimento torna-se bastante simples ao computador, mostrando além de grande rapidez, uma incerteza de medição muito inferior ao antigo processo de contagem, usado na metalografia quantitativa.

Além de atribuir um tom de cinza a cada ponto, os modernos recursos computacionais permitem criar um posicionamento relativo a cada ponto possibilitando o tratamento de cada poro como um ente geométrico, registrando suas características dimensionais e de forma. Assim, atributos como diâmetro médio dos poros, fator de forma, Livre Caminho Médio, podem ser medidos neste procedimento de análise.

3.9.3 Calibração do sistema

Buscando uma base estatística maior, para determinar a acuracidade do método de análise de imagem e tendo a restrição do número de amostras processadas por plasma, decidiu-se realizar uma série de medições das amostras sinterizadas convencionalmente, processadas em grandes quantidades.

Assim, 08 amostras sinterizadas convencionalmente foram pesadas em balança analítica e medidas com paquímetro visando obter um valor médio representativo da porosidade das amostras. Em uma Segunda etapa procedeu-se a aquisição de imagens no MEV e análise da porosidade destas imagens, confrontando-se então estes resultados com a média da medição anterior.

O resultado desta comparação estabeleceu a incerteza de medição relativa ao processo de análise de imagens em computador, descrita no item 4.5.

3.9.4 Medidas realizadas por Análise de Imagem

Como descrito anteriormente, para o computador a imagem da amostra, obtida em microscópio eletrônico (MEV), é um mapa composto de muitos pontos claros e escuros representando o material e os poros. A medida da quantidade de poros consiste na simples contagem de pixels claros e escuros, verificando esta proporção, e seu valor representa a fração de área da imagem constituída por poros. Sabe-se porém que esta fração de área retirada de um plano pode ser entendida em 3D (três dimensões) como a fração de volume porosa da amostra ([21] Gurland, 1984). Os resultados destas medições estão descritos ao longo do capítulo 4, de resultados e discussões.

Durante experiência de sinterização de ferro puro em ambiente de plasma [20] observou-se que junto a superfície da amostra o valor da porosidade era muito inferior ao do centro. Na produção de peças e componentes metálicos a partir do pó tolera-se um certo nível de porosidade, contudo a possibilidade de obter-se um elevado grau de densificação junto à superfície representa uma melhoria tecnológica significativa em relação à resistência mecânica e corrosão.

Desta forma, uma atenção especial foi dada à caracterização da superfície das amostras onde procedeu-se a tomada de várias imagens para medição do perfil de porosidade. Esta medição foi realizada dividindo-se a imagem, a partir da superfície em fatias bem finas e medindo-se nestas fatias o valor da porosidade. O valor obtido em cada fatia é então computado para verificação da variação da porosidade com a profundidade. No item 4.10 é apresentado um destes perfis.

Outra medida relativa a porosidade é o fator de forma dos poros. Mesmo sendo um característico geométrico complexo o software de análise de imagem empregado neste trabalho faz esta medição diretamente, através da seguinte relação:

$$\text{Fator de Forma} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{Área}}{\text{Perímetro}^2}$$

Os valores do fator de forma foram divididos em algumas classes, sendo apresentados junto aos demais resultados das medições de porosidade.

Outro dado importante relativo à porosidade é sua distribuição. Sua avaliação pode ser feita através da distância média entre os poros, também chamada de Livre Caminho Médio (LCM). Esta medição é obtido também através do software utilizado para análise de imagens.

3.10 Medição de Tamanho de grão ASTM

O tamanho de grão de um material policristalino é um valor estatístico de seu diâmetro ([22] Van Vlack, 1984). Sua determinação é de grande importância quando se busca correlacionar as propriedades do material com a sua micro estrutura.

Em materiais sinterizados pode-se correlacionar o tamanho de grão com o aporte energético entregue a peça no momento da sinterização, ou seja, um grande fornecimento de energia por um tempo prolongado resulta em maiores tamanhos de grão.

Buscando verificar o tamanho de grão do material sinterizado em ambiente de plasma adotou-se o procedimento ASME, constituído por dez (10) padrões de comparação para fotomicrografias com ampliação de 100 vezes.

Amostras do material sinterizado convencionalmente também foram analisadas buscando estabelecer-se um padrão para comparação.

3.11 Verificação da composição química do material

No processamento de materiais por plasma trabalha-se a pressões relativamente baixas. No caso da sinterização o valor médio da pressão é de 2000 Pa (15 Torr), o que aliado às altas temperaturas e às inúmeras colisões, provoca um arrancamento de material (sputtering). Este fato, no processamento de um material com elevada quantidade de elementos de liga motivou a execução da análise de composição química, buscando verificar se este arrancamento é ou não homogêneo, ou seja, se há a retirada preferencial de determinado elemento de liga.

Para tanto utilizou-se a técnica de espectroscopia de emissão óptica, disponibilizada pela empresa ENGISA S.A – Curitiba-PR.

Os resultados deste experimento são apresentados no próximo capítulo.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussão

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados de medições por espectroscopia óptica de emissão, medição de porosidade e de tamanho de grão são não apenas relatadas, mas discutidas buscando entender melhor a influência de cada um dos parâmetros estudados na sinterização.

O caráter inovador do tema proposto permitiu que várias medidas fossem realizadas sem, contudo, esgotá-lo.

4.2 Caracterização da descarga

O aparato experimental descrito no item 3.3 foi também empregado em outros trabalhos ([15] [17] [20] [23] Neves,1999; [24] Batista, 1998). Dentre eles destaca-se o trabalho de Batista [24] onde são apresentadas várias curvas de caracterização da descarga.

Naqueles experimentos uma mistura 20% H_2 + 80% Ar foi empregada a uma pressão de 2000 Pa para a sinterização de compactados de Ferro, Níquel, AISI316L e Titânio.

A figura 18 apresenta as curvas características da descarga, variando-se agora o teor de H_2 , buscando evidenciar a mistura mais apropriada ao processamento. A pressão foi mantida em 2000 Pa durante estes experimentos.

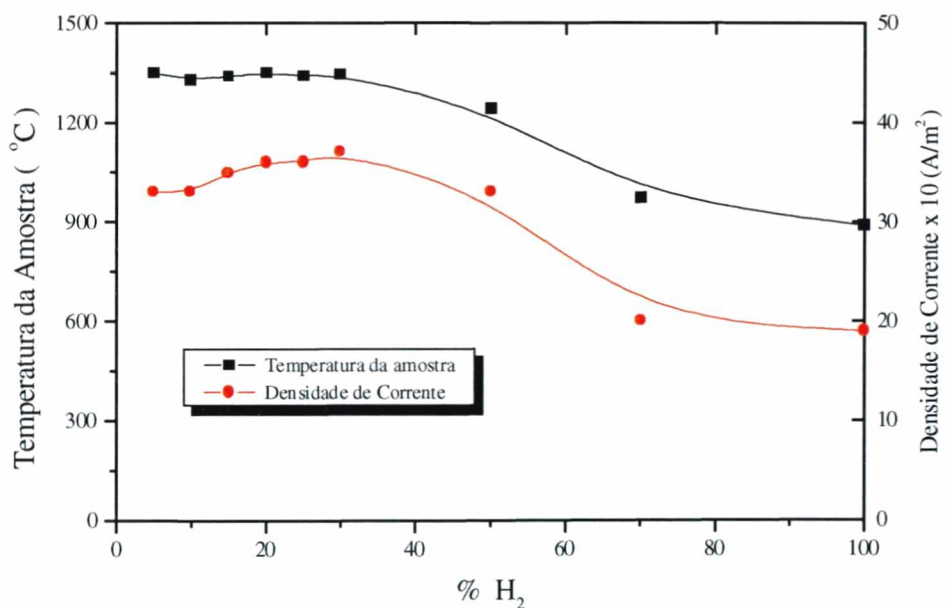


FIGURA 18 – Curva característica da descarga para variação do teor de H_2 .

Verifica-se que entre 10 e 30% de H_2 tem-se uma boa ionização, conseguindo-se atingir as maiores temperaturas. Observa-se também que a densidade de corrente é sempre inferior a $50 mA/cm^2$.

A partir destes resultados variou-se a pressão da descarga verificando através das medidas de densidade de corrente e de temperatura, qual o valor mais adequado para este parâmetro. Os resultados deste experimento são apresentados na figura 19.

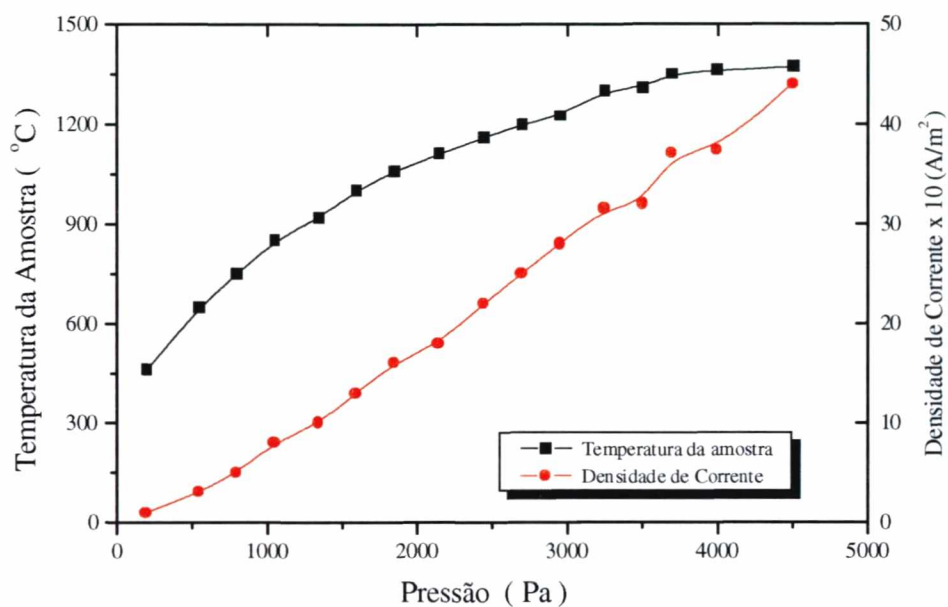


FIGURA 19 – Curva característica da descarga para variação de Pressão.

A partir destes dados empregou-se em todos os experimentos a pressão de 2000 Pa (15 Torr).

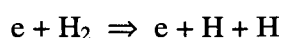
4.3 Espectroscopia Óptica de Emissão

Conforme descrito no item 3.4 diversos ciclos de processamento foram monitorados por espectroscopia óptica de emissão, buscando evidenciar quais as proporções de Argônio e

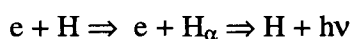
Hidrogênio compõem a mistura mais adequada ao processo de sinterização por plasma do aço inoxidável.

Dado aos óxidos que recobrem cada uma das partículas do pó de aço inoxidável e à barreira que estes representam à difusão, a atmosfera desejada para a sinterização deste material é uma atmosfera com potencial de redução. Neste estudo buscou-se criar no volume gasoso uma fonte de Hidrogênio Atômico, que tendo um elevado potencial reacional possibilita a redução destes óxidos.

O princípio da espectroscopia óptica, descrito em detalhes, anteriormente é a captação da radiação luminosa emitida por uma espécie excitada em seu decaimento para o estado fundamental, ou para outros estados de menor energia. Desta forma, para estimar a oferta de Hidrogênio Atômico admitiu-se que tal quantidade é proporcional à quantidade da espécie H_{α} , uma vez que a criação do Hidrogênio Atômico é dada pela expressão abaixo onde um elétron, ao colidir com uma molécula de H_2 a dissocia formando dois átomos de Hidrogênio (H).



De maneira semelhante a raia H_{α} é formado pela colisão de um elétron com um átomo de Hidrogênio, conforme a expressão abaixo e em sua relaxação libera uma quantidade de energia luminosa $h\nu$.



Mostrando que a medida de H_{α} que é possível de ser realizada por espectroscopia óptica de emissão está relacionada com a de quantidade de Hidrogênio Atômico.

Os resultados obtidos demonstram que há uma boa probabilidade de se ter uma maior oferta de Hidrogênio Atômico em misturas Ar+H₂ para as proporções entre 70 e 90% de Argônio. Desta forma a mistura padrão adotada em todos os experimentos foi de 80% Ar + 20% H₂.

Desta análise, obteve-se não apenas as características e os regimes de funcionamento da descarga Ar-H₂, mas um controle fino do sistema durante o processamento do material.

Estes resultados são apresentados na figura 20.

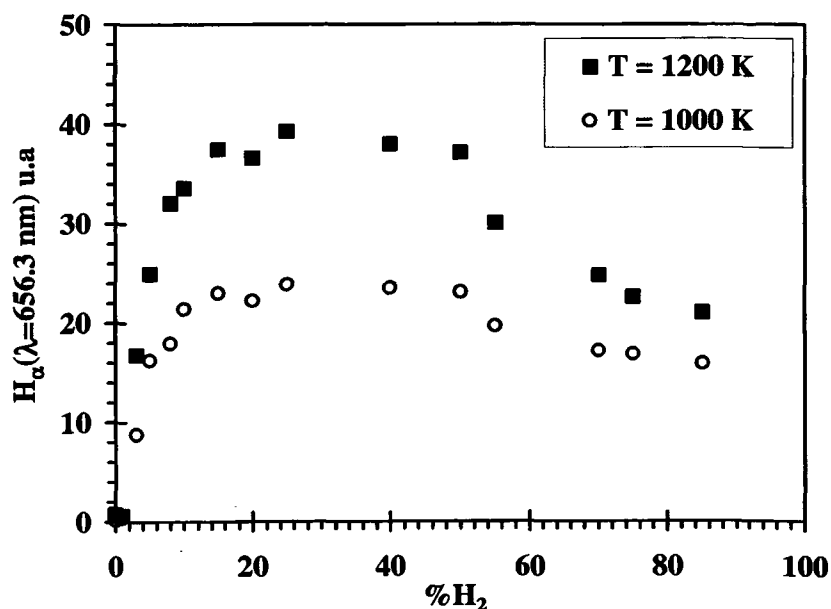


FIGURA 20 – Evolução da intensidade da linha H_α em função da proporção de hidrogênio na mistura gasosa Ar+H₂.

Observa-se que houve uma significativa redução dos óxidos para a amostra processada a 900°C, indicando esta temperatura como favorável à redução dos óxidos. Este resultado é coerente com o valor de temperatura expresso pelo diagrama de energia livre para formação de óxidos, para a redução do óxido de cromo (Cr_2O_3) com um gás com 100ppm de H_2O .

É certo que esta é uma aproximação, contudo uma aproximação segura visto que o óxido que recobre o aço inoxidável é um óxido complexo, ou seja, sua atividade é menor. Outro fato que contribui para redução dos óxidos são as constantes colisões promovidas pela configuração do sistema de sinterização por plasma, onde a amostra é o cátodo da descarga, bombardeado por íons e átomos rápidos da atmosfera de processamento.

4.5 Calibração do sistema

As amostras processadas segundo os procedimentos experimentais propostos foram analisadas quanto à sua porosidade em quantidade, forma e distribuição.

A fim de validar as medidas de porosidade, foi realizada uma calibração do sistema, através da qual pode-se determinar, experimentalmente, o erro do conjunto de etapas de preparação metalográfica e análise de imagem frente à medição e pesagem das amostras. Para isto foram pesadas e medidas oito amostras sinterizadas convencionalmente em forno a vácuo, a 1300°C por 4 horas. Os resultados encontram-se na tabela 3.

Destes resultados observa-se um valor médio de porosidade de 6,0%. Duas amostras deste mesmo lote foram encaminhadas para preparação metalográfica, sendo então adquiridas

4.4 Ciclo de Redução

Dentre os atrativos do processamento de materiais por plasma está o elevado potencial reacional que este meio pode oferecer, favorecendo determinadas reações bem como evitando outras indesejadas.

Nesta etapa do estudo buscou-se então associar o ambiente reacional encontrado no item anterior com o material de processamento, na busca por uma temperatura onde fosse evidenciada uma redução efetiva dos óxidos.

Foram então realizados os ciclos térmicos descritos no item 3.6 e enviou-se as amostras para a análise do teor de oxigênio por extração térmica, no IPT – Instituto de Pesquisa Tecnológicas - SP. A figura 21 apresenta os teores de oxigênio das amostras analisadas.

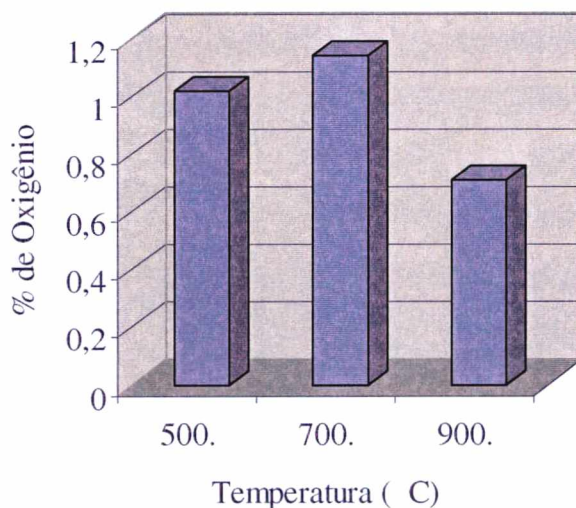


FIGURA 21 – Resultados da Análise do teor de Oxigênio por extração a quente nas amostras processadas por plasma.

imagens ampliadas em microscópio eletrônico de varredura, conforme o quadro da figura 16. Estas imagens foram analisadas, resultando em um valor médio de porosidade das amostras de 5,7%.

Através dos valores médios dos dois processos assumiu-se uma incerteza de medição de 0,3%. Isto comprova a boa qualidade dos procedimentos de preparação metalográfica e análise de imagem, mostrando a confiabilidade que o correto processamento pode permitir.

Tabela 3 – Medidas das amostras sinterizadas convencionalmente.

Amostra	Massa (g)	Dimensões (mm)			Porosidade %
		L	B	E	
01	8.59835	42.95	9.05	2.97	6,7
02	8.60000	42.98	9.03	2.96	6,2
03	8.56424	42.84	9.05	2.94	5,8
04	8.61356	42.96	9.04	2.95	5,8
05	8.58719	42.95	9.04	2.94	5,7
06	8.59552	42.94	9.03	2.97	6,5
07	8.59416	42.98	9.04	2.95	6,0
08	8.59076	42.95	9.03	2.94	5,6

4.6 Variação da temperatura de redução

Uma outra forma de analisar qual a melhor temperatura para redução de óxidos foi realizada através de uma medição indireta. Sabe-se que uma redução de óxidos mais efetiva

facilita a sinterização [14]. Assim, foram realizados ciclos térmicos compostos de dois patamares isotérmicos: um primeiro referente a redução de óxidos, do qual variou-se a temperatura, mantendo-se constante sua duração em 30 minutos. O segundo patamar isotérmico, de sinterização, foi de 1200°C por 30 minutos para todas as amostras. Verificou-se então a qualidade da etapa de redução através de medidas de porosidade. Este procedimento experimental foi descrito na figura 15.

A figura 22 apresenta os resultados destas análises.

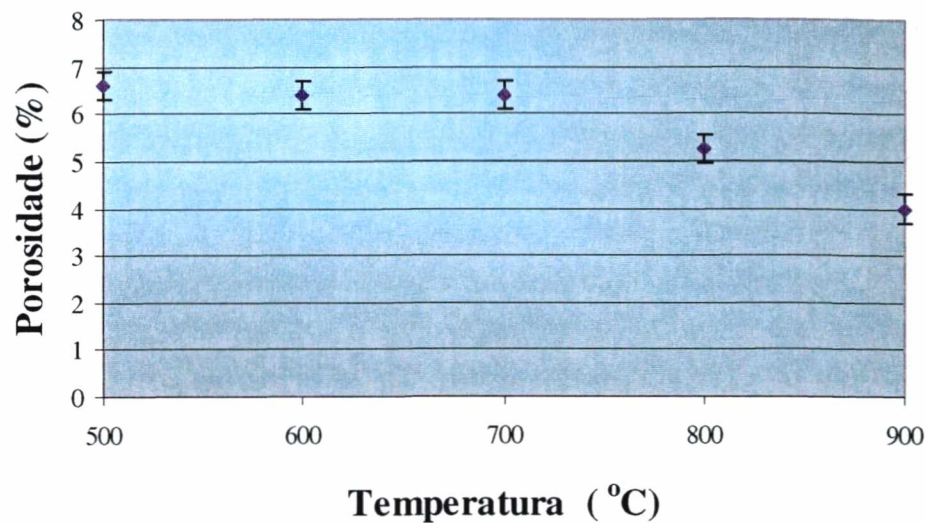


FIGURA 22 – Porosidade média das amostras versus Temperatura de patamar de redução de óxidos com duração de 30 minutos, em um ciclo padrão de sinterização a 1200 °C por 30 minutos – P=2000 Pa.

Estes resultados indicam que em temperaturas até 700°C não houve nenhuma redução significativa, começando a manifestar-se o efeito da etapa de redução a partir dos 800°C.

Este resultado é coerente com o experimento anterior onde verificou-se que as amostras reduzidas em temperaturas inferiores a 900°C não apresentaram redução significativa dos óxidos.

Desta forma, a temperatura admitida para a redução de óxidos foi de 900°C em todos os demais experimentos.

Temperaturas de redução superiores a 900°C foram evitadas, pois acredita-se que em temperaturas superiores a estas a sinterização seja um fenômeno concorrente com a redução de óxidos. Assim, como foi observado que para a sinterização por plasma há um fechamento da superfície [15] [17], temperaturas onde a sinterização ocorre-se de maneira pronunciada poderiam comprometer o acesso das espécies quimicamente ativas, em particular o hidrogênio atômico (H), ao interior das amostras, dificultando a redução de óxidos destas.

4.7 Variação do tempo de redução de óxidos

Neste procedimento buscou-se determinar o tempo necessário à redução dos óxidos, mantendo-se a temperatura constante em 900°C. O patamar de sinterização foi de 1200°C por 30 minutos, conforme descrito na figura 11.

Novamente as amostras foram analisadas quanto à sua porosidade, sendo os resultados apresentados na figura 23. Na figura 24 são apresentados os resultados das medições de fator de forma dos poros. A forma dos poros tem influência direta sobre a resistência de um componente processado a partir do pó, o que denota grande importância à sua medição. Sua relevância, contudo está na avaliação da sinterização, que por definição é um processo de transporte de matéria em uma massa de pós ou em um compactado poroso, resultando na redução da superfície livre específica, pelo crescimento de contatos entre partículas, redução de volume e alteração da

geometria dos poros ([25] Klein, 1997). Ora, se a esfera é a forma geométrica onde tem-se um menor valor de superfície associado ao volume, um poro esférico, ou tendendo para esta forma, representa uma maior redução de superfície livre, logo uma melhor sinterização.

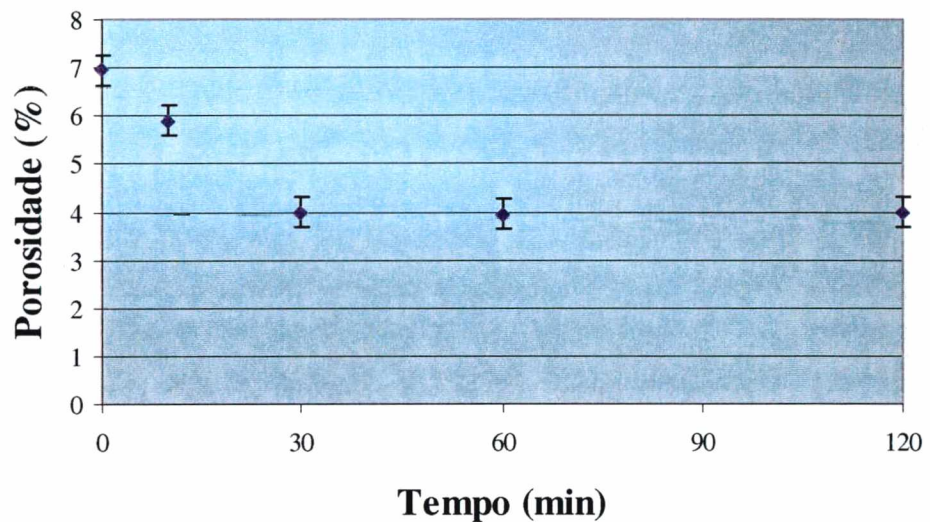


FIGURA 23 – Porosidade média das amostras versus Tempo de permanência no patamar isotérmico de redução de óxidos à temperatura de 900 °C, em um ciclo padrão de sinterização a 1200 °C por 30 minutos – P=2000 Pa.

Verifica-se através destes resultados que a permanência neste patamar de 900°C por mais de 30 minutos é desnecessária, em termos de densificação, para amostras pequenas, como as utilizadas neste trabalho. Contudo, observa-se que à medida que aumenta o tempo do patamar isotérmico de redução, há uma melhora no grau de arredondamento dos poros, possivelmente devido a uma mais completa redução de óxidos, que contribui para uma melhor sinterização.

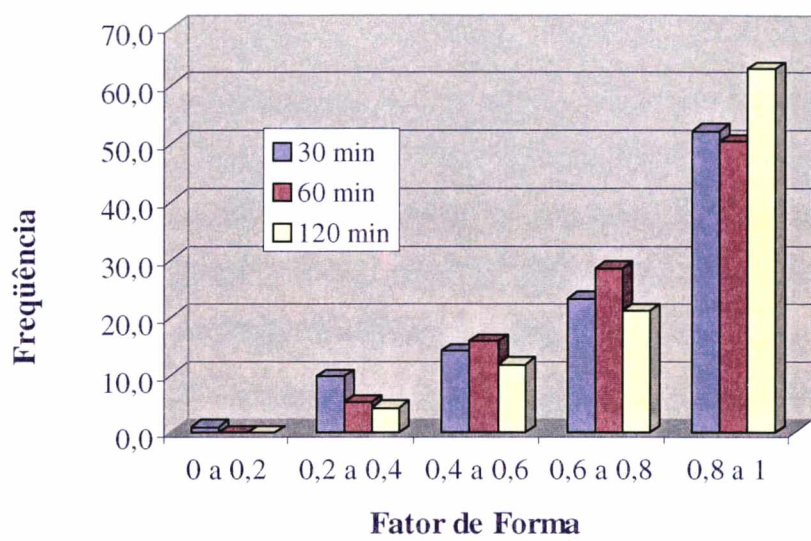


FIGURA 24 – Frequência de ocorrência de valores de Fator de Forma dos poros versus tempo de permanência no patamar isotérmico de redução de óxidos de 900 °C, em amostras sinterizadas por plasma a 1200 °C por 30 minutos e 2000 Pa.

Concluindo estes ciclos de processamento obteve-se então um patamar de redução de óxidos de 900°C por 30 minutos, empregado em todos os demais experimentos.

4.8 Variação da temperatura de Sinterização

Convencionalmente os aços inoxidáveis são sinterizados em elevadas temperaturas, onde seus óxidos não são mais estáveis e o processo de difusão é acelerado.

Estudos têm evidenciado [2] [3] [17] que o ambiente de plasma pode ativar a sinterização em temperaturas inferiores àsquelas usadas na sinterização em fornos. Desta forma foi necessário realizar um estudo que indicasse a temperatura mais conveniente para a sinterização do aço inoxidável AISI 316L em ambiente de plasma.

Seguindo o delineamento experimental apresentado no item 3.7.3 foram processadas cinco (05) amostras, as quais foram analisadas quanto à sua porosidade. Os resultados destas análises são apresentados nas figuras 25 e 26.

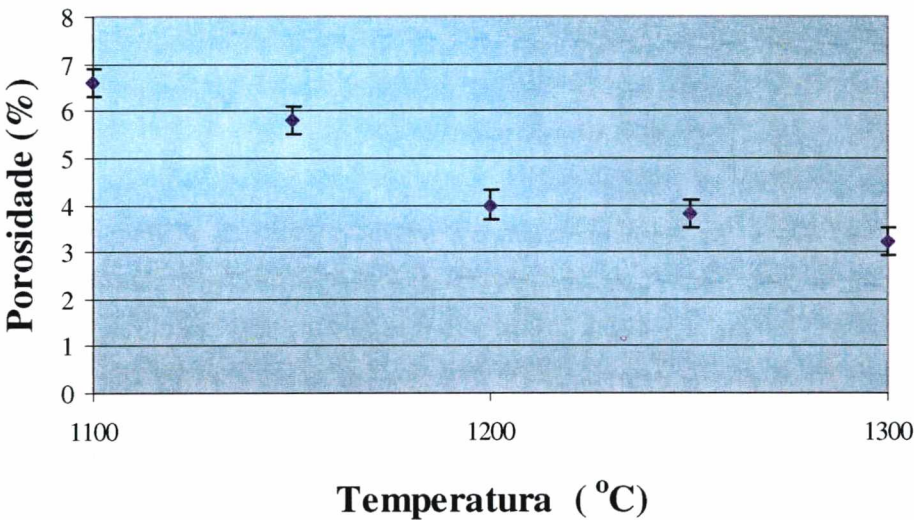


FIGURA 25 – Porosidade média das amostras versus Temperatura de Sinterização em um patamar isotérmico de 30 minutos. Ciclo padrão de sinterização com permanência em patamar isotérmico de redução de óxidos à temperatura de 900 °C, por 30 minutos – P=2000 Pa.

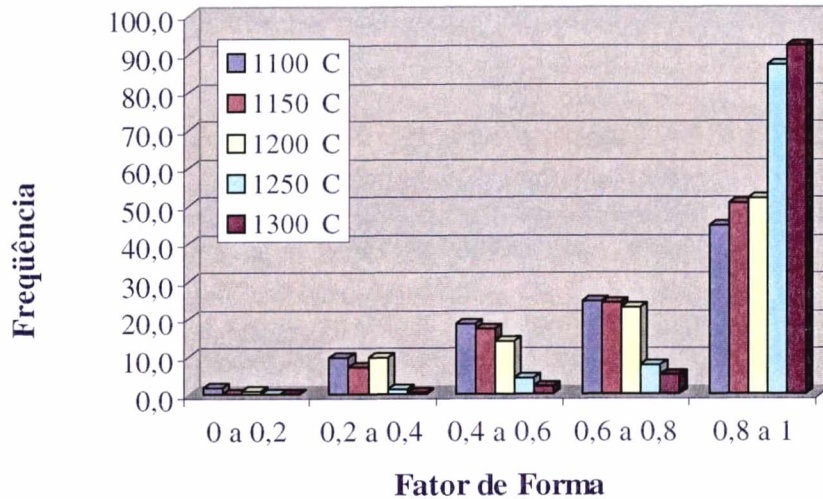


FIGURA 26 – Frequência de ocorrência de valores de Fator de Forma dos poros versus Temperatura de sinterização em um patamar isotérmico de 30 minutos. Ciclo padrão de sinterização com permanência em patamar isotérmico de redução de óxidos de 900 °C por 30 minutos- 2000 Pa.

Estes resultados mostram que para o processamento em plasma deste material, em um ciclo térmico com um patamar isotérmico de redução de óxidos a 900°C por 30 minutos, seguido de sinterização a temperatura de 1150°C também com duração de 30 minutos, já se tem um nível de porosidade comparável à obtida pelo processo tradicional em forno a vácuo a temperatura de 1300°C por 4 horas ([15] Ristow, 1998). Atribui-se esta melhora ao potencial reativo do plasma, que promove uma redução dos óxidos de maneira bastante efetiva em temperaturas onde a sinterização não é ainda um fenômeno concorrente. Aliado a isto existe ainda no ambiente de processamento por plasma, uma ativação adicional da sinterização produzida pelo bombardeio de íons e átomos neutros rápidos sobre a superfície das amostras.

À temperatura de 1200°C observa-se um ganho significativo em densificação chegando a porosidade da amostra processada nesta temperatura a 4%. Para temperaturas superiores observou-se um aumento no grau de densificação bem como no arredondamento dos poros, contudo a observação das micrografias das figuras 27, 28, 29, 30 e 31, indica que para temperaturas de sinterização superiores a 1200 °C começa a se observar um grande número de poros contidos no interior dos grãos e poucos na região de contorno de grão. Sob o ponto de vista das leis da termodinâmica, considerando que o poro é um reservatório de lacunas, este só pode diminuir e mesmo desaparecer, nos contornos de grão. Na região central de um grão este poro fica aprisionado, podendo apenas, ao ser aquecido, aproximar cada vez mais sua forma da esférica, minimizando assim sua energia de superfície.

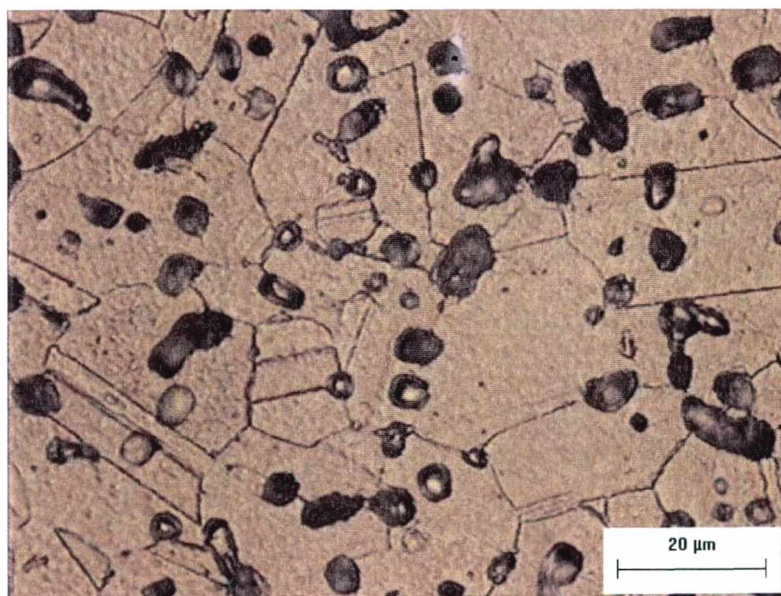


FIGURA 27 – Micrografia da amostra IA21, sinterizada por plasma à temperatura de 1100°C durante 30 minutos.

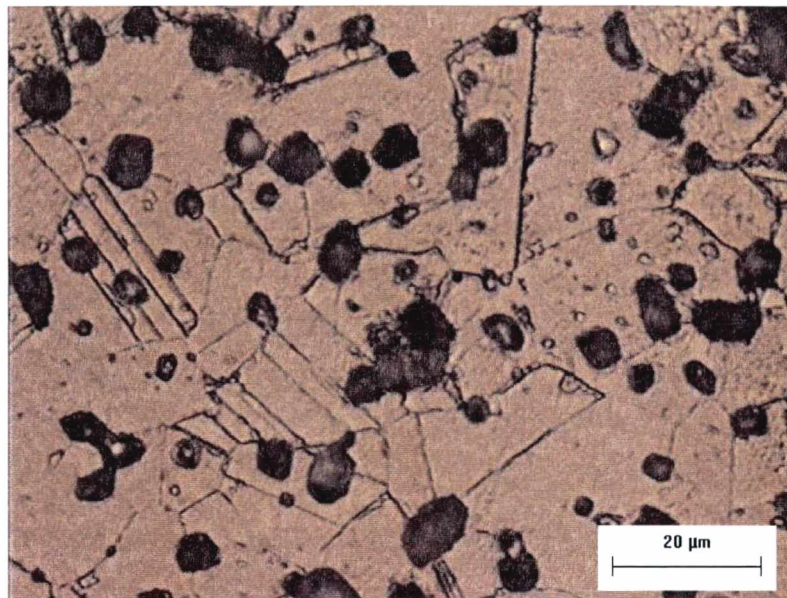


FIGURA 28 – Micrografia da amostra IA22, sinterizada por plasma à temperatura de 1150°C durante 30 minutos

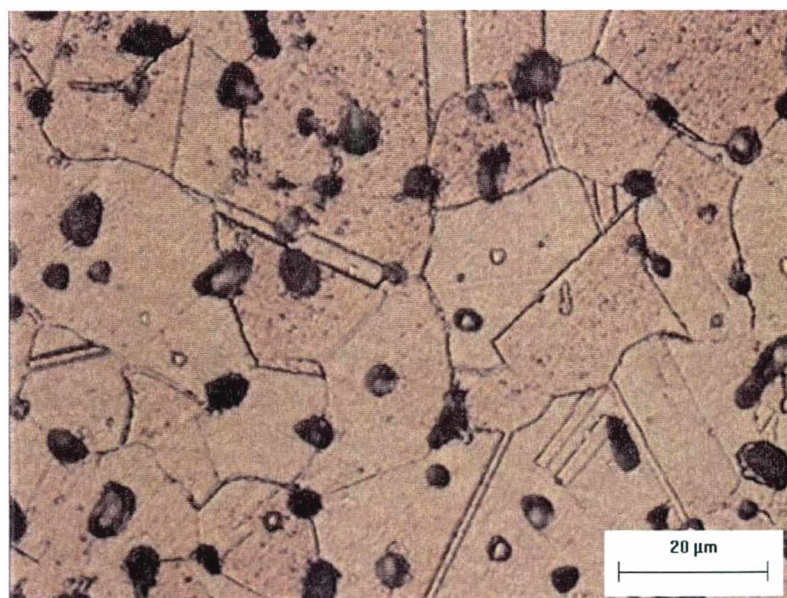


FIGURA 29 – Micrografia da amostra IA12, sinterizada por plasma à temperatura de 1200°C durante 30 minutos

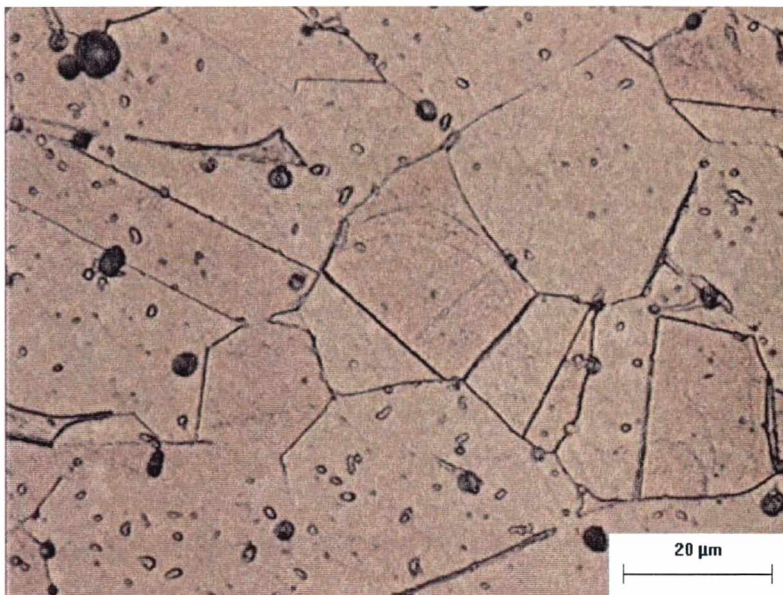


FIGURA 30 – Micrografia da amostra IA24, sinterizada por plasma à temperatura de 1250°C durante 30 minutos

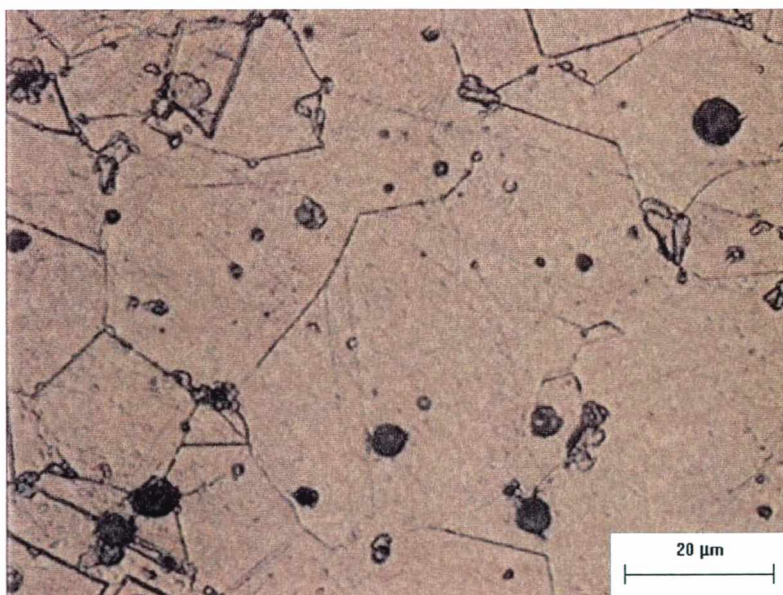


FIGURA 31 – Micrografia da amostra IA25, sinterizada por plasma à temperatura de 1300°C durante 30 minutos

A figura 32 apresenta os valores de Livre Caminho Médio para as amostras deste experimento com variação da temperatura de sinterização. Observa-se para temperaturas de sinterização mais elevadas aumenta-se o livre caminho médio, ou seja, a distância média entre poros. Isto é consistente com o esperado, uma vez que a elevação da temperatura contribui para uma maior densificação e também o coalescimento destes.

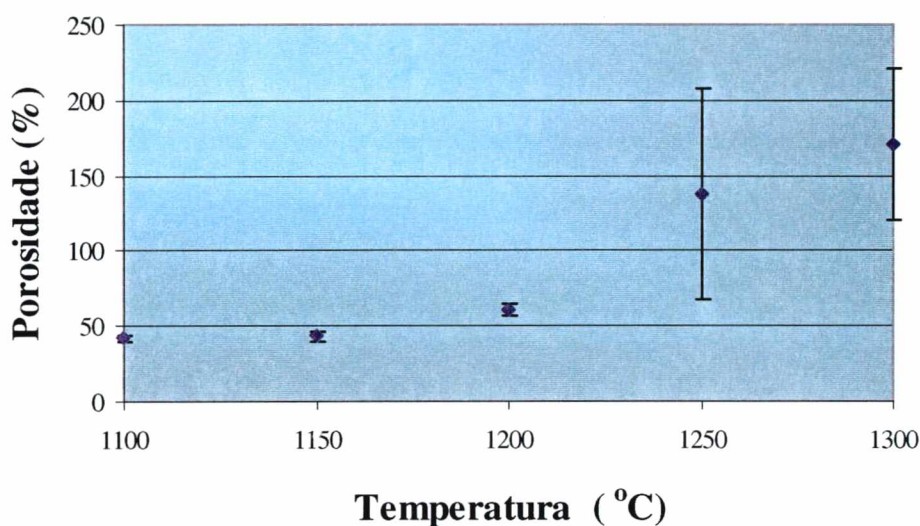


FIGURA 32 – Livre Caminho Médio das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas em um ciclo padrão de sinterização com permanência em patamar isotérmico de redução de óxidos de 900 °C por 30 minutos - 2000 Pa. O tempo de permanência no patamar isotérmico de sinterização foi de 30 minutos.

Destes resultados conclui-se que à temperatura de 1200°C já desenvolve-se um grau de densificação satisfatório, sem o inconveniente “aprisionamento” de poros apenas no centro dos grãos. Assim considerou-se esta temperatura como a mais apropriada para a sinterização por plasma deste material.

4.9 Variação do tempo de sinterização

Um último procedimento experimental proposto neste trabalho visou através da variação do tempo de permanência na temperatura de sinterização, encontrar qual o valor mais conveniente para este parâmetro.

Mantendo-se o patamar isotérmico de 900°C por 30 minutos e a temperatura de sinterização de 1200°C variou-se o tempo de sinterização em 0, 10, 30, 60, e 120 minutos, observando-se sua influência na densificação das amostras.

Nas figuras 33 e 34 são apresentadas as variações da porosidade e do fator de forma dos poros em função do tempo de sinterização.

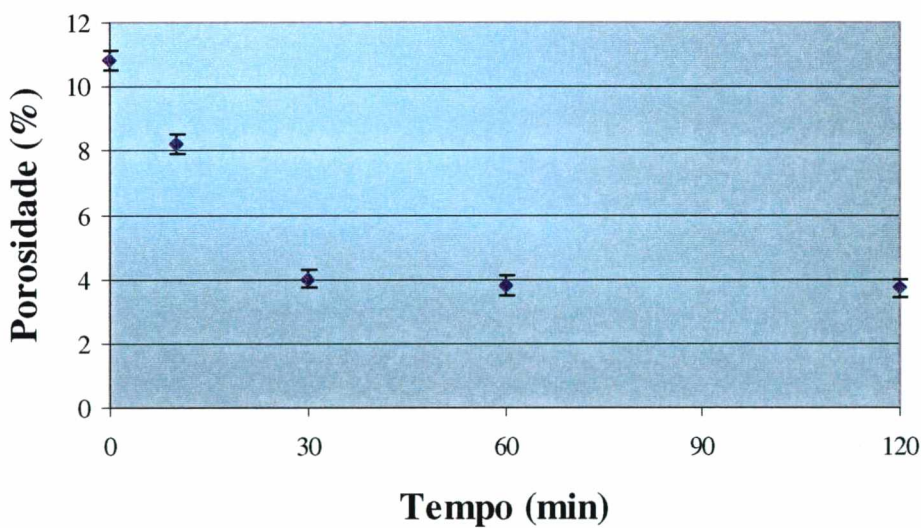


FIGURA 33 – Porosidade média das amostras versus Tempo de permanência em um patamar isotérmico de Sinterização a 1200°C. Ciclo padrão de sinterização com permanência em patamar isotérmico de redução de óxidos à temperatura de 900 °C, por 30 minutos – P=2000 Pa.

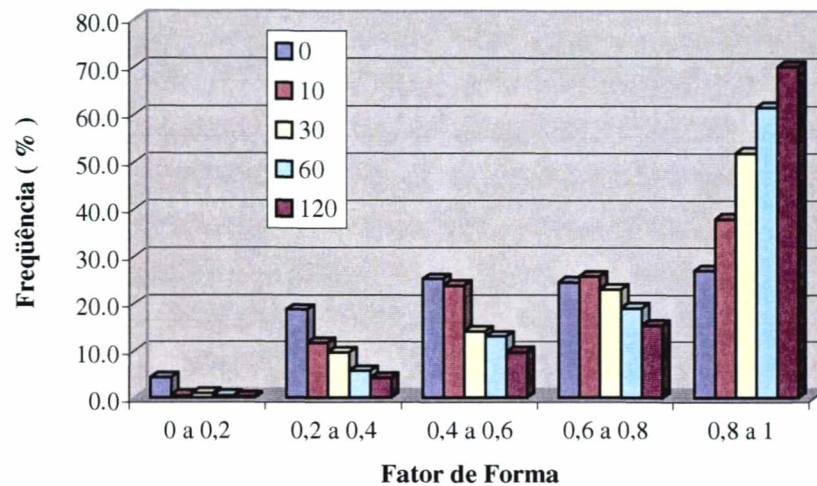


FIGURA 34 – Frequência de ocorrência de valores de Fator de Forma dos poros versus Tempo de permanência em um patamar isotérmico de sinterização a 1200 °C. Ciclo padrão de sinterização com permanência em patamar isotérmico de redução de óxidos de 900 °C por 30 minutos- 2000 Pa.

Verifica-se que a porosidade geral das amostras diminui à medida que aumenta a permanência à temperatura de sinterização. A qualidade da sinterização das amostras tem um ganho significativo com este aumento de tempo, fato que é indicado por um maior grau de arredondamento dos poros observado nas amostras que tiveram uma maior permanência à temperatura de sinterização, como observado na figura 34.

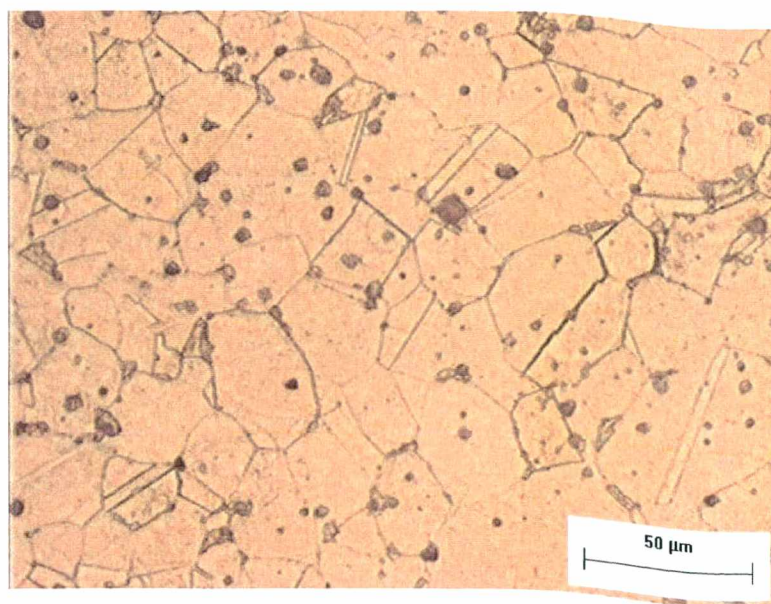
A análise destes resultados indica que a permanência à temperatura de sinterização por 30 minutos é bastante adequada e suficiente para promover uma sinterização do aço inoxidável AISI316L em ambiente de plasma, de forma bastante efetiva. Os valores indicam não apenas

uma baixa porosidade, mas um bom grau de arredondamento dos poros, sendo que 50% destes encontram-se na faixa de valores de fator de forma entre 0,8 e 1.

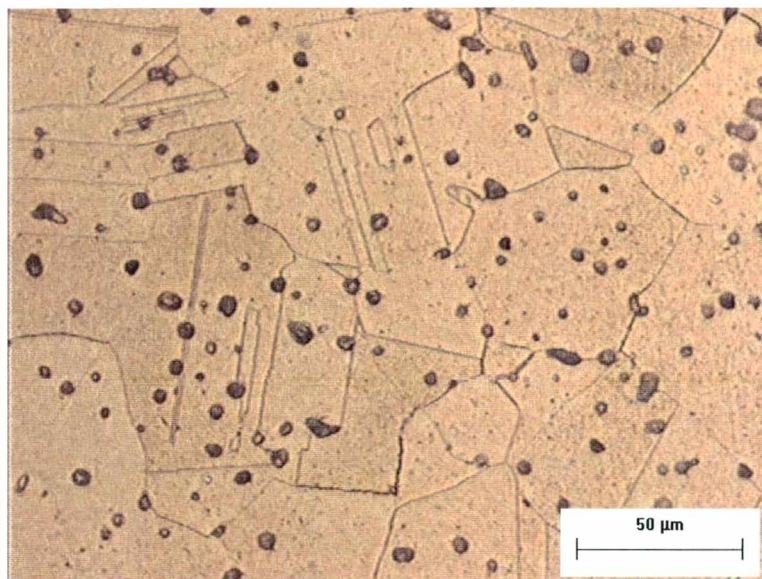
Desta forma, juntado-se este resultado aos anteriormente descritos, propõe-se um ciclo térmico conveniente para a sinterização por plasma do aço 316L, constituído de um primeiro patamar isotérmico a 900°C por 30 minutos objetivando a redução de óxidos, seguido de aquecimento e um patamar isotérmico a 1200°C com duração de 30 minutos.

Este resultado mostra o potencial da sinterização por plasma, que permite atingir em um ciclo térmico bastante curto um grau de densificação semelhante ao obtido na prática de sinterização em fornos convencionais.

A medição de tamanho de grão ASTM indica para uma amostra obtida segundo este ciclo proposto para sinterização por plasma um tamanho de grão de aproximadamente 40 μm enquanto que a amostra sinterizada em forno convencional a 1300°C por 240 minutos tem tamanho de grão aproximado de 85 μm .



(a)



(b)

FIGURA 35 – Comparação do tamanho de grão obtido no ciclo proposto de sinterização por plasma (a) e no ciclo usado em forno de sinterização a vácuo (b)

Esta diferença pode ser observada nas figuras 35 a e b, onde são apresentadas as micrografias da amostra 12, sinterizada em plasma a 1200 °C por 30 minutos e da amostra 04 sinterizada em forno a vácuo a 1300 °C por 240 minutos.

4.10 Densificação superficial

Durante sinterizações de ferro puro em ambiente de plasma [17], observou-se um efeito bastante interessante e particular às amostras sinterizadas por plasma, que é a formação de uma camada densificada junto à superfície.

Entende-se que no ambiente de plasma há uma ativação adicional da sinterização. Batista [20] atribui esta ativação ao mecanismo de aquecimento do processo de sinterização por plasma. Na sinterização convencional o material é aquecido por convecção e radiação. No reator de plasma, no entanto, as amostras são aquecidas por inúmeras colisões de íons e átomos rápidos, acelerados contra ela. Contudo, apenas uma parte desta energia é usada para promover o aquecimento. A parcela de energia restante é absorvida como vibração do reticulado cristalino, que faz aumentar a difusão e conseqüentemente acelera a sinterização. O simples bombardeamento pode produzir fônons pela transferência de momento. Estes fônons ao se propagar pelo material podem ser absorvidos na interface das partículas auxiliando a formação de “necks” ou seja, promove a formação de contatos entre uma partícula e outra.

Acredita-se ainda que o bombardeamento pode promover o arrancamento de átomos de posições mais externas das partículas de pó, mais especificamente aquelas cuja curvatura convexa confere ao material uma maior pressão de vapor. Estes átomos ao serem ejetados sofrerão uma série de colisões com íons e neutros rápidos, sendo retro-espalhados sobre a superfície da amostra. Na região de contato entre as partículas, o *neck*, a curvatura é côncava, propiciando, por uma menor pressão de vapor, um local apropriado para a deposição deste átomo anteriormente arrancado. Um esquema desta hipótese é dado na figura 36.

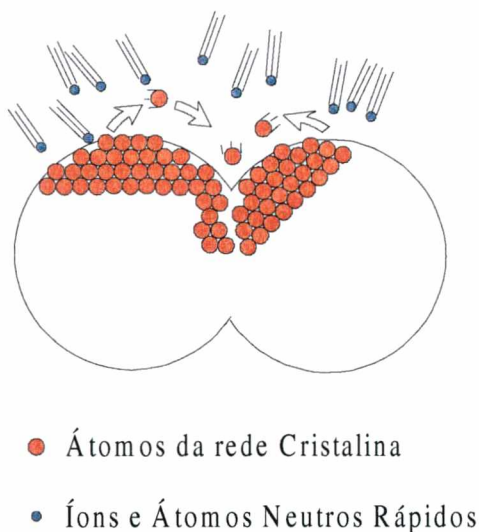


FIGURA 36 – Ilustração da hipótese de densificação superficial por arrancamento de átomos do reticulado cristalino através de bombardeio de íons e átomos rápidos, seguido de retro-deposição.

Um grande número de repetições desta seqüência aliado aos demais fenômenos anteriormente descritos, pode então explicar o fenômeno da densificação superficial, observada na sinterização por plasma.

Assim, buscando investigar este efeito no aço inoxidável sinterizado por plasma, várias imagens foram tomadas junto a superfície das amostras, conforme apresentado na figura 12. Os resultados obtidos mostram que tal densificação superficial pode ser obtida no aço inoxidável, contudo em menores espessuras. Em geral obtém-se camadas superficiais de até 25 μm com porosidade inferior à 3 %, enquanto que no interior da amostra é bem superior, como apresentado na figura 37.

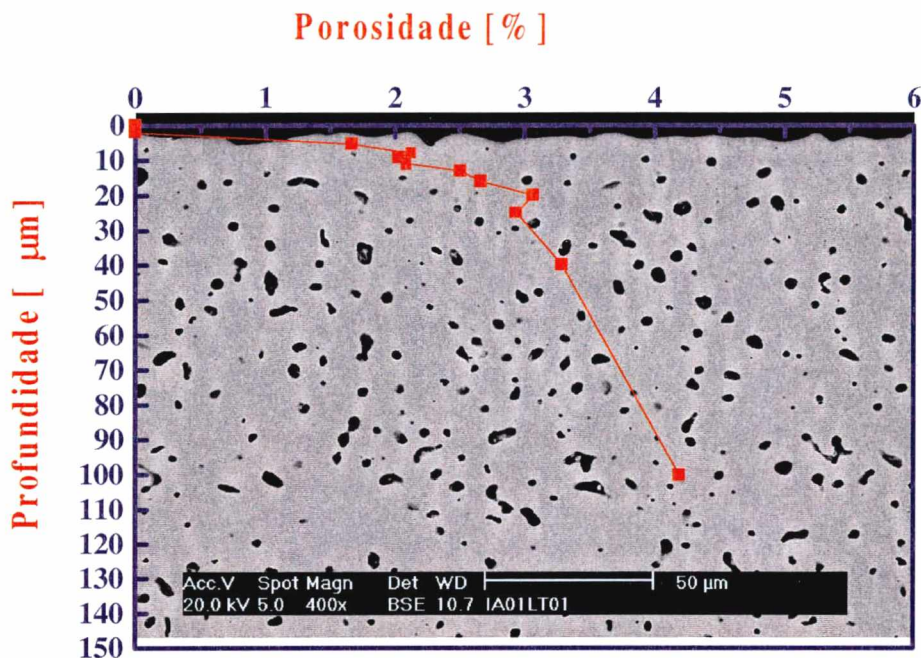


FIGURA 37 – Perfil de porosidade junto à superfície exposta a descarga durante a sinterização por plasma. Material: Aço inoxidável AISI 316L

Este é, sem dúvida, um diferencial competitivo do processo de sinterização por plasma. Sabe-se que a porosidade aberta na superfície de uma peça ou componente contribui em muito para a redução de sua resistência mecânica sobretudo em solicitações dinâmicas ([26] Bocchini, 1986).

Tratando-se de aço inoxidável, tem-se muitas vezes seu emprego devido aos seus característicos de resistência à corrosão, mesmo em ambientes quimicamente agressivos novamente a porosidade aberta representa um risco à integridade deste componente, por propiciar o acesso do meio corrosivo ao seu interior. Considera-se que esta interface é mais importante, em termos de resistência à corrosão que a própria composição ([27] Borges, 1998).

Estendendo-se ainda a aplicação da sinterização por plasma a outros materiais verifica-se ainda que uma superfície fechada representa uma melhor possibilidade para a realização de tratamentos termoquímicos posteriores.

4.11 Análise da composição química

Através da espectroscopia óptica de emissão foram analisadas duas amostras, uma sinterizada em forno a vácuo e outra sinterizada por plasma. Em cada uma delas foram realizadas seis medidas, sendo apresentados a seguir os valores médios.

Tabela 4 – Composição química da amostra sinterizada em forno a vácuo.

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	V	Al	Cu	C	Fe
%	16,09	12.74	2.24	<0.18	0.76	0.021	0.012	0.152	0.011	0.285	< 0.016	Balanço

Tabela 5 – Composição química da amostra sinterizada por plasma

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	V	Al	Cu	C	Fe
%	16.32	12.08	2.08	<0.18	0.56	0.025	0.033	0.165	0.017	0.131	0.025	Balanço

Tabela 6 – Composição química para o aço 316L, conforme SAE J405d¹.

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn (máx)	Si (máx)	P (máx)	S (máx)	C (máx)	Fe
%	16.0 a 18.0	10.0 a 14.0	2.0 a 3.0	2.0	1.0	0.045	0.03	0.025	Balanço

¹ Normas correlatas ABNT NBR 5601 (antiga PB-354), ASTM A276

Pelo confronto entre medições, observa-se que não há uma retirada preferencial de qualquer dos elementos na sinterização por plasma.

A observação da composição prevista em norma assegura que, mesmo com as pequenas modificações sofridas, o material processado por plasma pode ser classificado como AISI316L.

Capítulo 5

Conclusões

De posse dos resultados anteriormente apresentados conclui-se que:

- ✓ O estudo detalhado da radiação luminosa emitida pelo plasma constitui uma forma simples de evidenciarmos os processos de excitação e relaxação espontânea com emissão de fótons característicos das diferentes espécies atômicas, moleculares e radicalares presentes no meio.
- ✓ Pode-se, em diferentes misturas Ar-H₂, promover uma maior oferta de hidrogênio atômico para teores de hidrogênio de 10 a 30%.

- ✓ O emprego de um patamar isotérmico a 900°C contribui para uma melhor sinterização do aço inoxidável AISI316L em plasma, uma vez que promove a redução dos óxidos da superfície das partículas.
- ✓ O tempo de permanência de 30 minutos neste patamar isotérmico para redução de óxidos mostrou-se conveniente, não sendo necessário prolongar mais esta etapa.
- ✓ Na sinterização por plasma, a temperatura de 1150°C por 30 minutos, já se observa um valor de densificação semelhante àquele obtido em forno de sinterização a vácuo a 1300°C por 4 horas.
- ✓ Temperaturas de sinterização superiores à 1200°C podem promover a ocorrência de “oversintering” nas amostras.
- ✓ A permanência na temperatura de sinterização por mais de 60 minutos não traz uma grande melhora na densificação, contudo há um maior grau de arredondamento dos poros.
- ✓ É possível obter-se na sinterização por plasma do aço inoxidável AISI 316L uma camada superficial de alto nível de densificação (porosidade inferior a 3%), de cerca de 25 µm.
- ✓ Não observou-se, durante a sinterização por plasma, qualquer retirada preferencial de elementos químicos. Nos experimentos realizados esta variação foi bastante pequena, permitindo classificar o material assim produzido na grade 316L.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

- [1] STEVENSON, R. W. - "P/M Stainless Steels". Metals Handbook, Vol 7 - Powder Metallurgy, Ninth edition : 728-732, 1984.

- [2] MUZART, J. L. R., Batista, V. J. B., Franco, C.V., Klein, A. N. – "Plasma Sintering of AISI 316L stainless steel: The influence of processing cycle on the sample density". Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material. Ed. Metal Powder Industries Federation, 3 (1997)

- [3] BATISTA, V. J.; Muzart, J. L. R.; Klein, A. N.; Souza, A. R. "Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Materiais Metálicos por Plasma". Pedido de Privilégio de Patente de Invenção depositado no INPI/BR, Nº 9603488-2, 1996.

- [4] ZAPATA, W. C. - "Estado atual da metalurgia do pó". Metalurgia - ABM, Vol.43 Nº361: 880-890, 1987.
- [5] KLEIN, A. N. - "Processamento de materiais a partir do pó". Monografia para concurso de professor titular da UFSC, 1992.
- [6] GERMAN, R. M.; "Powder Metallurgy Science", 2nd Edition, Metal Powder Industries Federation, 1994
- [7] KLEIN, A. N. - "Metalurgia do Pó". Apostila do curso de Engenharia Mecânica da UFSC, 1993
- [8] GERMAN, R. M.; "Technological Barriers and Opportunities in Powder Injection Moulding", PMI, vol 25 Nº 4, 1993
- [9] RISTOW, W. Jr. - "O Processo de Moldagem por Injeção de Pós Metálicos". 11^º CBECIMAT, Água de S. Pedro, 1994.
- [10] THÜMMLER, F.; Oberacker, R -"Introduction to Powder Metallurgy". The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy, 1993.
- [11] "Powder Metallurgy Design Manual" - Metal Powder Industries Federation ;, 1995
- [12] VON ENGEL, A. - "Ionized Gases". American Institute of Physics, 1993.

- [13] CHAPMAN, B. N. - "Glow Discharge Process, New York, John Wiley & Sons, 1980

- [14] LALL, C.; "Fundamentals of high temperature sintering: Application to Stainless Steel and Soft Magnetic Alloys, The International Journal of Powder metallurgy, Vol27, N° 4, 1991

- [15] RISTOW, W.; Batista, V. J.; Cinelli, M. J.; Mafra, M.; Neves, J. C. K.; Klein, A. N.; Muzart, J. L. R.; "Superficial densification studies of plasma sintered stainless steel", PM²TEC'98, Las Vegas – Nevada, 1998

- [16] HAUSNER, H. H.; "Handbook of Powder Metallurgy", Chemical Publising Co. Inc., 1973

- [17] BATISTA, V. J.; Cinelli, M. J.; Mafra, M; Muzart, J. L. R.; Klein A. N. - "Sinterização do Fe puro por Plasma DC Ar-H₂ em Regime Anormal Monitorado através Espectroscopia de Emissão". 18º CBRAVIC, Petrópolis, 1997

- [18] MENDES, L. A.; Batista, V. J.; Muzart, J. L. R.; Klein, A. N.; Back, N. "Projeto Conceitual de um Reator Piloto para Processamento de Materiais Metálicos por Plasma". 14º COBEM, Baurú, 1997.

- [19] VSPITSYN, B.; DERJAGUIN, B.; “A technique of diamond growth on diamond’s faces”, Inventor’s Certificate nº 339.134, 1956
- [20] BATISTA V. J.; Binder, R; Klein, A. N.; Muzart, J. L. R.; “Sintering Iron using an abnormal glow discharge”, , The International Journal of Powder metallurgy, Vol34, Nº 8, 1998
- [21] GURLAND, J., “Aplication of Quantitive Microscopy to Cemented Carbides,” Pratical aplications of quantitative metallography. ASRM STP 839, J. L. McCall and J. H. Steele, Jr., Eds, Philadelphia, 1984.
- [22] VAN VLACK, L., “Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais”, Editora Campus, Rio de Janeioro, 1984
- [23] NEVES, J. C. K., “Manutenção do teor de carbono na sinterização por plasma Ar-H₂-CH₄ de Injetados em aço ao carbono baixa liga”, Dissertação de Mestrado, CPGEM/UFSC, 1999
- [24] BATISTA, V. J.; “Desenvolvimento do processo de sinterização por plasma”, Tese de Doutorado, LabMat/UFSC, 1998
- [25] KLEIN, A. N.; “Notas de aula- Disciplina Processamento de materiais a partir do pó”, CPCEM/UFSC, 1997

- [26] BOCCHINI, G. F.; "The Influence of Porosity on the characteristics of sintered materials", , The International Journal of Powder metallurgy, Vol22, Nº 3, 1986
- [27] BORGES, P. C.; "Resistência à corrosão de aços sinterizados e tratados por plasma", Tese de Doutorado, CPGEM/UFSC, 1998